Brest 1975

Série B
N° d'ordre : 27
N° de série: 22
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11433

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

SCIENCES DE LA MATIERE ET DE LA MER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN-CLAUDE CLEMENT

Sur la synthèse de phosphonates difonctionnels.
Applications à des réactions de polycondensation
et à l'ignifugation de macromolécules.

Soutenue le 18 Juin 1975 devant la commission d'examen

Président — Mr P. COURTOT, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.

Examinateurs — Mr H. NORMANT, Membre de l'Institut, Professeur à l'Université de Paris VI.

Mr J. BOILEAU, Professeur à l'Ecole Polytechnique, Directeur Scientifique à la S.N.P.E.

Mr E. MARECHAL, Professeur à l'Université de Rouen.

Mr G. STURTZ, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.

Série B
N° d'ordre : 27
N° de série: 22
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11433

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

SCIENCES DE LA MATIERE ET DE LA MER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN-CLAUDE CLEMENT

—

Sur la synthèse de phosphonates difonctionnels.
Applications à des réactions de polycondensation
et à l'ignifugation de macromolécules.

—

Soutenue le 18 Juin 1975 devant la commission d'examen

Président	Mr P. COURTOT, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.
	Mr H. NORMANT, Membre de l'Institut, Professeur à l'Université de Paris VI.
Examinateurs	Mr J. BOILEAU, Professeur à l'Ecole Polytechnique, Directeur Scientifique à la S.N.P.E.
	Mr E. MARECHAL, Professeur à l'Université de Rouen.
	Mr G. STURTZ, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

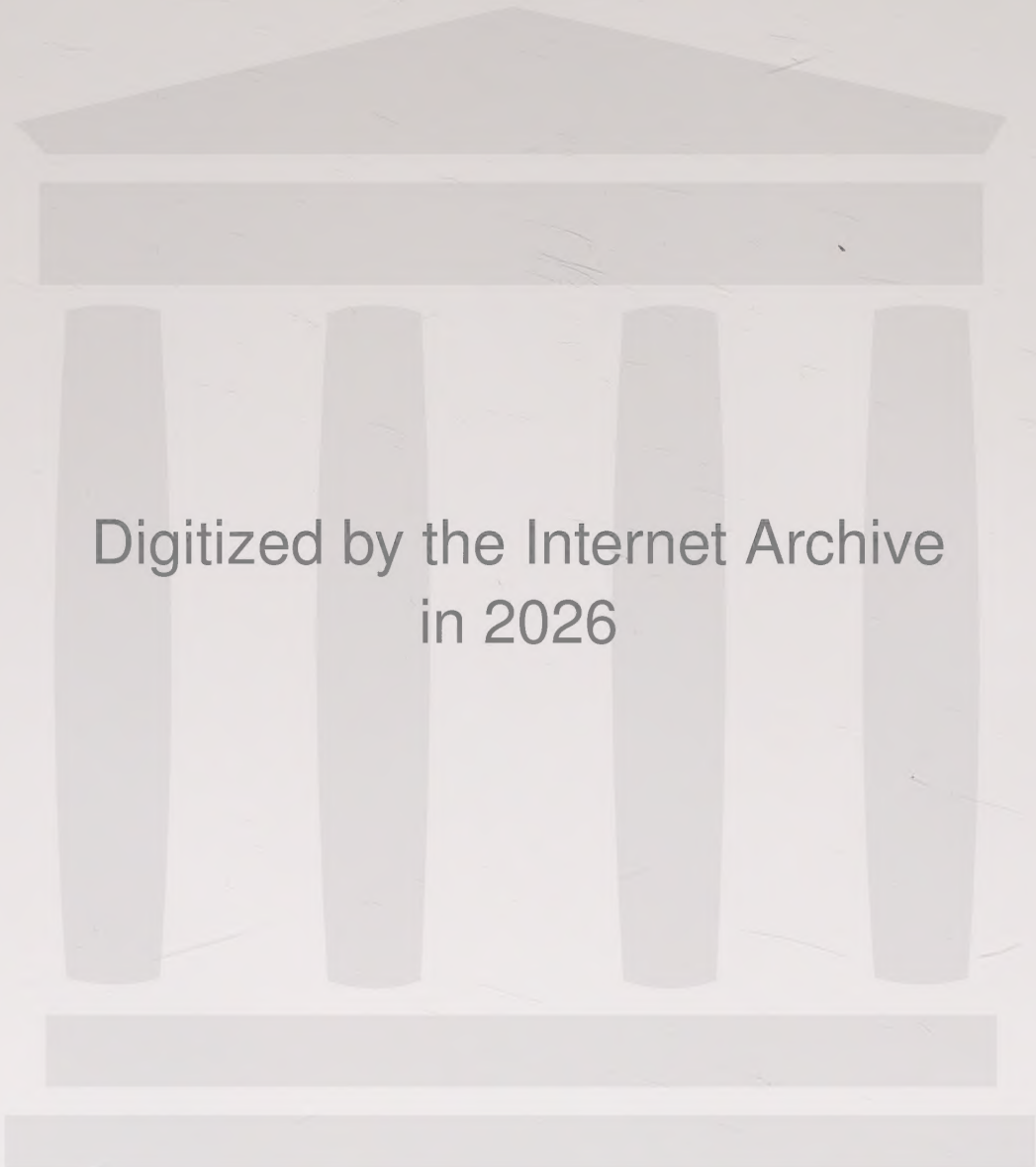
PRÉSIDENT : M. QUERRÉ JULIEN

DIRECTEURS DE THÈSE EN SCIENCES POUR L'ANNÉE 1974-1975

---

professeurs :	M. BOCLE Jean	(mathématiques)
	M. JOHANNIN Pierre	(physique)
	M. BELLON Louis	(chimie)
	M. QUERRE Julien	(mathématiques)
	Mme MOREAU Mireille	(biologie)
	M. DIDIER Jean	(géologie)
	M. PERESSE Joseph	(physique)
	M. SAUMAGNE Pierre	(chimie)
	Mme COURTOT Jacqueline	(chimie)
	M. COURTOT Pierre	(chimie)
	M. LE FLOCH Jean	(océanographie)
	M. GUERCHAIS Jacques	(chimie
professeurs sans chaire :	Mme JOHANNIN Andrée	(physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline	(biologie)
	M. SERPOLAY Roger	(physique)
	M. BABIN Claude	(géologie)
	M. CHEZE Claude	(physique)
	M. GENIN Robert	(physique)
	M. PEYRAUD Claude	(biologie)
	M. STURTZ Georges	(chimie)
	M. BERTHE Guy	(mathématiques)
	Mme GENIN Janine	(physique)
	M. PENOT Michel	(biologie)
	M. WOLFF Claude	(physique)
	M. PICARD Elie	(physique)
maîtres de conférences :	M. QUIVY Denis	(physique)
	M. LUCAS Albert	(biologie)
	M. RENOUX André	(physique)
	M. BROISE Michel	(mathématiques)
	M. PELHATE Joseph	(biologie)
	M. LAURANSAN Jacques	(chimie)
	M. GRAVELLE Michel	(géologie)
	M. BOUVIER Pierre	(physique)
	M. COUDEVILLE Henri	(physique)
	M. SAVARY Gérard	(physique)
	M. GUGLIELMETTI Robert	(chimie)
	M. BOLLEY Pierre	(mathématiques)
	M. CARVALLO Michel	(mathématiques)
	M. CLERET Jean-Jacques	(biologie)
	M. GLEMAREC Michel	(océanographie)
	M. TOURNEMINE Georges	(mathématiques)
	M. BOURGEOIS Claude	(biologie)

A CHANTAL


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545814_0024

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Hétéro-Organique de l'U.E.R. des Sciences de la matière et de la mer de l'Université de Bretagne Occidentale, sous la direction de Monsieur le Professeur G. STURTZ. Je tiens à lui exprimer ma respectueuse et profonde gratitude pour son accueil et la façon dont il a guidé cette recherche.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur P. COURTOT, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, qui a guidé mes premiers pas dans la recherche, pour avoir accepté de présider la commission d'examen.

Monsieur H. NORMANT, Membre de l'Institut, Professeur à l'Université de Paris VI, m'a fait un grand honneur en acceptant d'être l'un de mes rapporteurs et de participer au Jury. Je le prie de croire en ma sincère gratitude.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur E. MARECHAL, Professeur à l'Université de Rouen, qui a bien voulu être rapporteur de cette thèse, et à Monsieur J. BOILEAU, Professeur à l'Ecole Polytechnique, Directeur Scientifique à la Société-Nationale des Poudres et Explosifs, qui ont accepté de sanctionner ce travail.

Que tous mes camarades de laboratoire, particulièrement Messieurs A. BELBEOC'H et B. DAMIN, trouvent ici mes remerciements pour leur aide et leurs témoignages de sympathie.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont permis la réalisation matérielle de ce mémoire, et plus particulièrement Madame PAPE, Mesdemoiselles TIGREAT et PILVIN et Messieurs CASTEL, COPILLET et MARC, du service reprographie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Page

I - Polymères organophosphorés..... 1

II - L'ignifugation des macromolécules. Rôle du phosphore ... 8

PRESENTATION DU TRAVAIL..... 17

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE 1 : Obtention de diol-phosphonates

I - Généralités..... 18

II - Synthèse de diol-phosphonates à partir de phosphonates halogénés..... 21

III - Synthèse de diol-phosphonates à partir d'amino-phosphonates..... 33

PARTIE EXPERIMENTALE..... 49

CHAPITRE 2 : Polycondensation et action ignifuge des diol-phosphonates

I - Polycondensation..... 67

II - Action ignifuge..... 69

PARTIE EXPERIMENTALE..... 75

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE 1 : Synthèse de diamine-phosphonates

I - Généralités..... 77

II - Synthèse de diamine-diphosphonates à partir de phosphonates halogénés..... 80

III - Synthèse de diamine-phosphonates par réduction de dinitriles..... 88

PARTIE EXPERIMENTALE..... 97

CHAPITRE 2

Polycondensation des diamine-phosphonates..... 108

PARTIE EXPERIMENTALE..... 112

CONCLUSION..... 114

BIBLIOGRAPHIE..... 116

INTRODUCTION

I - POLYMERES ORGANOPHOSPHORES

Les macromolécules organophosphorées les plus connues sont incontestablement les polymères biologiques : acides désoxyribonucléiques (A.D.N.) et acides ribonucléiques (A.R.N.). On connaît en effet l'importance en biochimie de ces acides nucléiques, constituants du matériel génétique élaborés à partir de polyribose (ou polydésoxyribose) phosphates.

Les polymères phosphorés synthétiques ne tiennent pas, quant à eux, une place industrielle très importante, comparée à d'autres hétéropolymères tels les dérivés du silicium.

Pourtant, depuis quelques années, la chimie des polymères organiques du phosphore semble prendre un nouvel essor qui s'appuie principalement sur les propriétés ignifugeantes apportées par cet atome.

C'est d'ailleurs pour cette motivation que nous avons conduit cette recherche. Nous avons en effet été tentés * d'orienter certains travaux de notre laboratoire, spécialisé dans la chimie des organophosphorés, vers la solution de problèmes d'ignifugation.

---

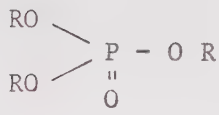
* Nous tenons à remercier la Société Nationale des Poudres et Explosifs pour l'aide financière apportée, dans le cadre d'un contrat de coopération avec notre laboratoire.

Outre le livre de GEFTER (1), la revue de SANDER et STEININGER (2) montre que les travaux relatifs à ces composés sont nombreux, même s'ils n'ont pas donné lieu, jusqu'à présent, à des développements industriels très importants.

On peut en rechercher les raisons d'une part dans les difficultés rencontrées en essayant d'adapter à ces monomères particuliers les méthodes classiques de polymérisation, d'autre part dans le prix de revient souvent élevé de ces composés.

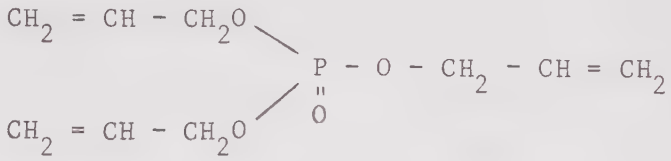
Avant d'aborder plus précisément ces problèmes, il nous paraît souhaitable de rappeler quelques dénominations pour ces produits.

Les composés du phosphore tricoordiné, par leur instabilité relative, notamment vis à vis de l'oxygène, n'ont naturellement pas donné lieu à de grandes études. Aussi nous n'aborderons ici que les molécules contenant un phosphore tétracoordiné. On peut distinguer quatre grandes classes selon l'entourage : les phosphates (I), phosphonates (II), phosphinates (III), et oxydes de phosphines (IV).

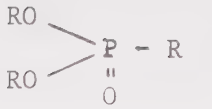


Phosphate

I

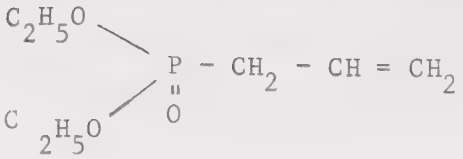
EX : 

Phosphate de triallyle

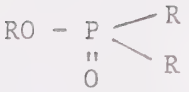


Phosphonate

II

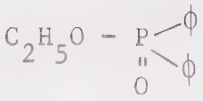
EX : 

Allyl phosphonate de diéthyle

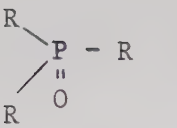


Phosphinate

III

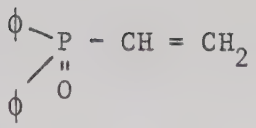
EX : 

Diphényl phosphinate d'éthyle



Oxyde de Phosphine

IV

EX : 

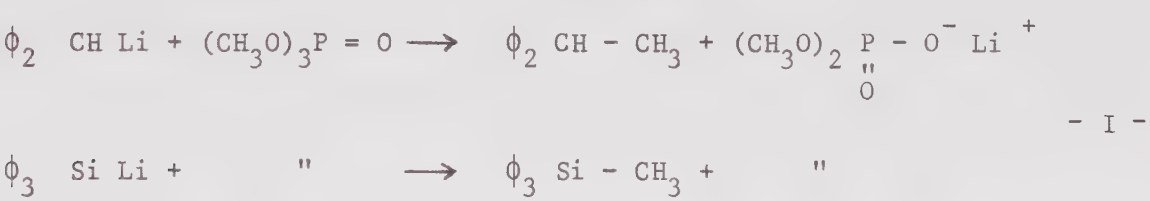
Diphényl vinyl oxyde de phosphine

Conditions de polymérisation

Quand on considère la réactivité chimique de ces molécules on se rend compte qu'il existe, pour beaucoup d'entre elles, plusieurs centres électrophiles ou nucléophiles.

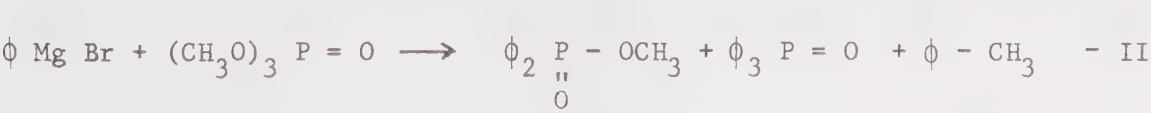
Les phosphates, par exemple, peuvent donner lieu à des substitutions nucléophiles soit sur l'atome de phosphore, soit sur les carbones en α du phosphoryle.

L'alcoylation des magnésiens et des lithiens encombrés par le triméthyl phosphate est un exemple de telles substitutions sur les atomes en α du phosphore (3, 4) (Réaction I).



- I -

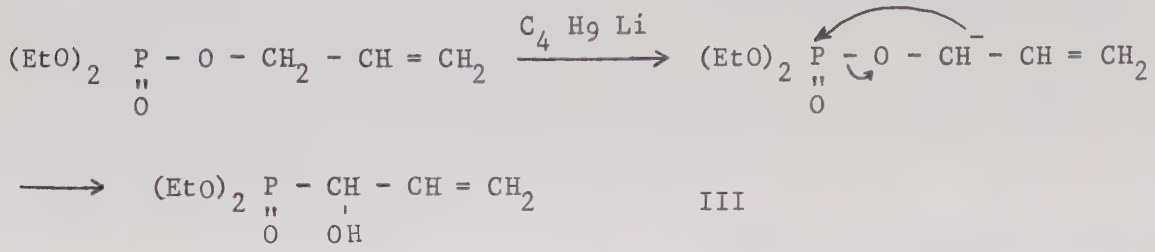
BERLIN et PETERSON (5) obtiennent du diphényl phosphinate de méthyle, du triphényl oxyde de phosphine et du toluène par action du triméthyl phosphate sur le magnésien du bromobenzène, ce qui met en évidence une attaque à la fois sur le phosphore et sur les carbones en α (Réaction II).



- II -

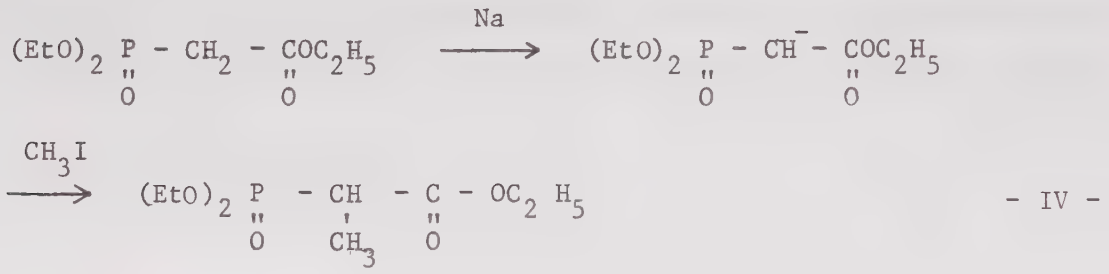
Outre ces substitutions nucléophiles, il faut noter que les protons du carbone en α du phosphore sont mobiles et que la création d'un carbanion est aisée. Dans le cas des phosphates d'allyle, STURTZ et CORBEL (88)

ont montré que cet anion évoluait vers un α-hydroxyphosphonate (Réaction III).



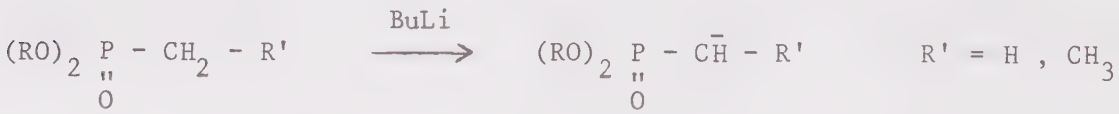
III

En série phosphonate, cet anion a été mis en évidence pour la première fois par ARBUZOV (6, 7) sur l'éthoxycarbonyl méthyl phosphonate de diéthyle (Réaction IV).



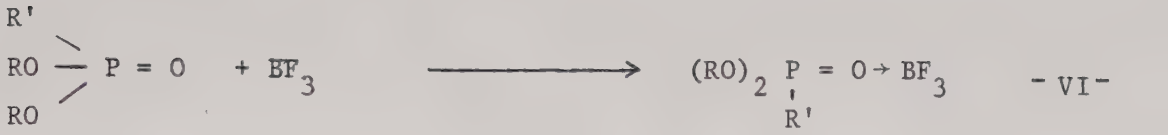
- IV -

Cet anion se fait d'autant mieux que l'autre groupement porté par ce carbone en α du phosphore est électroattracteur (ici une fonction ester). Mais COREY et KWIATKOWSKI (8) ont montré qu'il est possible de l'obtenir avec des bases fortes, comme le butyl-lithium par exemple, sur des composés aussi peu activés que l'éthyl ou le méthyl phosphonate de dialcoyle (Réaction V).



- V -

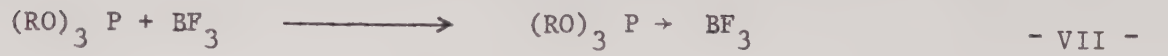
D'un autre côté, on sait que les acides de Lewis comme BF_3 donnent avec les dérivés phosphorés des complexes moléculaires stables. Dans ces complexes, le donneur peut être l'oxygène du groupement phosphoryle (9, 10) (Réaction VI).



- VI -

R' = H ou alcoxy

ou bien le doublet libre d'un phosphore tricoordiné (11,12) (Réaction VII).



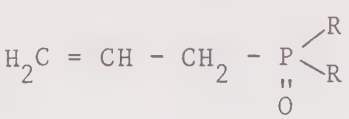
- VII -

Cette réactivité particulière des molécules organophosphorées explique sans aucun doute les difficultés rencontrées par les chercheurs lors de l'étude des réactions de polymérisations ioniques et radicalaires de ces molécules.

En polymérisation anionique, les amorceurs utilisés peuvent donner des substitutions nucléophiles sur l'atome de phosphore lui-même ou sur les carbones en α du phosphore, comme nous l'avons vu plus haut, ou provoquer la création de l'anion en α du phosphore, plutôt que sur le site insaturé, d'où une désactivation de la réaction de propagation.

De même, la polymérisation cationique pose des difficultés, les amorceurs habituels étant des acides de Lewis qui sont donc capables de complexer la molécule phosphorée. Il en va de même pour les catalyseurs du type Ziegler-Natta (2).

Du point de vue polymérisation radicalaire, il semble que certains radicaux puissent être stabilisés par résonnance sur les carbones en α du phosphore. Ainsi par exemple, les dérivés allyliques



polymérisent mieux pour R = Aryle, O Aryle ou O Alcoyle que pour R = Alcoyle (13).

Malgré certaines difficultés inhérentes à ces composés, un certain nombre de travaux ont été entrepris dans ce domaine, particulièrement dans le cas de la polymérisation radicalaire. Les masses des polymères obtenus sont rarement supérieures à 10.000, sauf quelques cas particuliers comme la polymérisation sous radiation du vinyl diphényl oxyde de phosphine, qui permet d'obtenir des masses de 30.000 (14, 15), ou celle des sels de vinyl trialcoyl phosphonium (16, 17, 18).

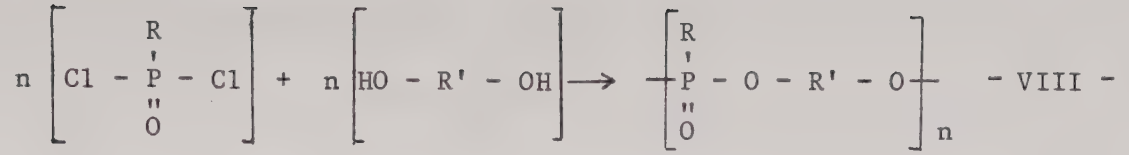
Ces différents obstacles nous ont conduits à aborder le problème sous l'angle des réactions de polycondensation, bien qu'ici encore puissent apparaître dans certains cas des réactions secòndaires qui font intervenir les divers sites électrophiles ou nucléophiles des molécules phosphorées. Nous pouvons citer par exemple les réactions de transestérification susceptibles de se produire dans des réactions avec des diols.

Dans l'élaboration de ces molécules, un autre problème important mérite d'être évoqué : il concerne la stabilité des diverses liaisons reliant les atomes au phosphore tétracoordiné.

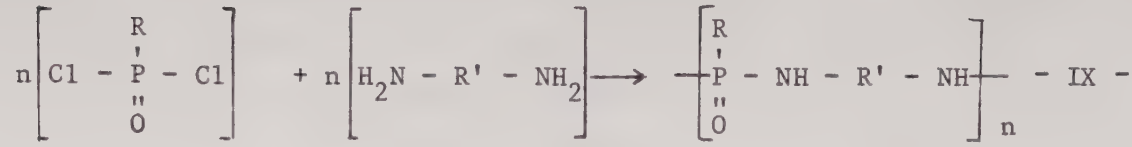
On connaît la fragilité des liaisons P - O - C dans les phosphates. Un exemple peut être trouvé dans le règne biologique : l'hydrolyse facile des fonctions ester phosphoriques explique la fragilité des A.D.N.

Il en est de même pour les liaisons P - N - C : leur sensibilité à l'hydrolyse a conduit plusieurs auteurs à utiliser des chlorophosphonates comme groupements protecteurs de la fonction amine (19) car ils s'éliminent ensuite plus facilement par hydrolyse acide que les agents protecteurs classiques (anhydride phtalique, chlorure d'acétyle).

Il existe cependant un certain nombre de travaux décrivant la polycondensation de dérivés difonctionnels du phosphore conduisant à des polymères comportant des liaisons P - O - C ou P - N - C (2) (Réactions VIII et IX).



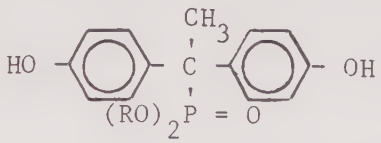
- VIII -



- IX -

C'est vraisemblablement cette fragilité des liaisons P -O - C et P - N - C qui explique les mauvaises propriétés rhéologiques et la mauvaise stabilité de ces polymères.

Les composés comportant une liaison P - C, plus stable, sont à cet égard plus intéressants : ILIOPULOS et WIEDER (20), par exemple, obtiennent des polycarbonates à groupements phosphonates "pendants" par action de bis-chloroformiates sur le diphénol phosphonate suivant :



Le polycarbonate pour lequel R = CH_3, a une masse moyenne en poids de 16.000. La littérature mentionne de nombreux exemples de synthèses de phosphonates difonctionnels - particulièrement de diol-phosphonates- qui sont utilisés, dans la plupart des cas, comme additifs ignifuges entrant comme "comonomères" dans des réactions de polycondensation. Le livre de J.W. LYONS (21) traite de façon exhaustive (jusqu'en 1968) de ces problèmes et nous en donnons quelques exemples dans les généralités de la première et de la deuxième partie de ce travail.

Depuis quelques années, nous l'avons dit plus haut, le renouveau de cette chimie des polymères organiques du phosphore est en grande partie dû aux propriétés ignifugeantes apportées par cet atome. Les raisons de cette ignifugation font actuellement l'objet de nombreuses études, et nous consacrons la suite de cette introduction aux diverses hypothèses qui semblent à ce jour les plus étayées.

II - L'IGNIFUGATION DES MACROMOLECULES. ROLE DU PHOSPHORE

Les matières plastiques, étant composées principalement de carbone et d'hydrogène, sont des matières combustibles. Dans les conditions réelles d'un incendie, on atteint des températures très élevées (supérieures à 1000°C) auxquelles aucune matière organique ne peut résister. Il est donc hors de question de rendre les matières plastiques courantes incombustibles. Le problème réel se pose au début de l'incendie, dont l'origine est une flamme accidentelle qui se propage ensuite. Le but de l'ignifugation est d'arriver à ce que le polymère ne propage pas cette flamme. Quand on obtient ce résultat, on dit que le matériau est ignifugé ou auto-extinguible.

Un congrès tenu à Lyon en 1974 a permis de faire le point sur "l'aspect scientifique du comportement au feu des polymères". L'essentiel des conclusions de ce congrès est rapporté dans un article paru dans Informations Chimie (22). Parmi les autres articles plus spécialisés, citons ceux de FACTOR (23), de HASTIE (24) et de JOLLES et JOLLES (25).

A - Analyse du phénomène de combustion

Dégradation thermique

Quelle que soit l'origine de la combustion, son processus est lié à la dégradation thermique du matériau :

La dégradation thermique d'une macromolécule commence lorsque la température de rupture de ses liaisons les plus fragiles est atteinte. La macromolécule est alors le siège de différentes transformations chimiques dépendant de sa nature : formation de liaisons plus solides (polyacrylonitrile), dépolymérisation (polyformaldéhyde, polyméthacrylate de méthyle) ou destruction totale (polybutadiène). Enfin, à une température suffisamment élevée, et en présence d'oxygène, les produits de dégradation du polymère s'enflamment. Il est donc intéressant de connaître, pour une macromolécule donnée, ses températures de début de dégradation, de décomposition et d'auto-inflammation.

Processus de combustion

Pour qu'une combustion s'entretienne sans l'apport d'une source d'ignition, il faut (25) :

- Que les matières combustibles et l'oxygène puissent diffuser dans la zone de combustion.
- Que cette zone de combustion se déplace.
- Que la chaleur dégagée par la combustion soit suffisante pour entretenir le processus.

Si ces conditions sont réunies, le processus se développe jusqu'à ce que les concentrations en combustible et en oxygène deviennent inférieures à la limite d'inflammabilité.

Des séquences complexes de réactions chimiques ont été postulées pour l'oxydation des polymères hydrocarbonés. La plupart des constatations laissent supposer un mécanisme de réactions radicalaires en chaîne avec les stades classiques d'initiation, propagation, ramification, terminaison et inhibition, analogues aux mécanismes postulés pour la combustion des hydrocarbures légers (26, 27, 28) (Réactions I).

Initiation $RH \rightarrow R. + H.$

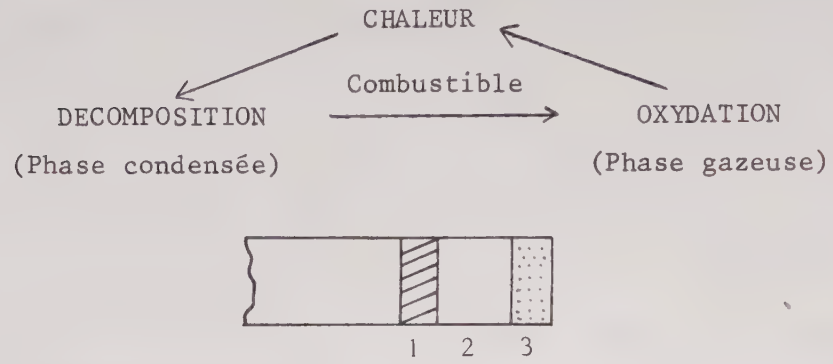
Propagation
$$R. + O_2 \rightarrow RO_2.$$
$$RO_2. + RH \rightarrow RO_2H + R.$$

Ramification
$$RO_2H \rightarrow RO. + HO.$$
$$RO. + RH \rightarrow ROH + R.$$
$$HO. + RH \rightarrow H_2O + R.$$

Terminaison
$$\left.\begin{array}{l} 2\ RO_2. \\ 2\ R. \\ R. + RO_2. \end{array}\right\} \longrightarrow \text{Produits non réactifs}$$

Inhibition $RO_2. + AH \rightarrow RO_2H + A.$

Un modèle fréquemment utilisé pour représenter la combustion d'un polymère est celui de la chandelle (figure I) (23) :



1. Zone de pyrolyse
2. Zone de diffusion volatile
3. Zone de combustion

FIG. 1 - MODELE DE LA CHANDELLE

Ce modèle consiste en un cycle dans lequel la chaleur extérieure initiale décompose le polymère dans la phase condensée, produisant des espèces volatiles combustibles qui réagissent avec l'oxygène dans la phase gazeuse sous forme de flamme qui à son tour produit de la chaleur. Ce modèle est bien sûr une simplification des phénomènes réels, dans la mesure où il ne fait jouer à l'oxygène que le rôle de comburant. En fait, on pense maintenant que la combustion de certains polymères fait intervenir un processus dans lequel l'oxydation à la surface du polymère joue un rôle important.

Ces remarques sur les processus de dégradation thermique et de combustion permettent d'envisager un certain nombre de procédés capables d'avoir un effet inhibiteur ou retardant :

B - Mécanismes de l'ignifugation

Plusieurs mécanismes peuvent intervenir

1) "Abri thermique"

L'enrobage du matériau macromoléculaire par une couche intumescente peut constituer une barrière au transfert de chaleur et à la diffusion des gaz de pyrolyse et de l'oxygène (29).

2) Dilution des gaz de combustion

La dilution d'un mélange air-méthane, quelles que soient ses proportions, avec 38 moles % d'azote le rend ininflammable : on suppose que la température de la flamme est réduite plus rapidement que la chaleur formée, et que le résultat global est donc un refroidissement et une éventuelle extinction de la flamme (30).

Les additifs ignifuges qui se dégradent pour donner des gaz inertes sont rares, mais les polycarbonates, par exemple, libèrent du gaz carbonique, entre autres, par rupture de la fonction carbonate, et sont en général auto-extinguibles.

3) Réduction de la chaleur dégagée

On peut obtenir un effet retardant en incorporant au polymère des composés qui se décomposent endothermiquement, comme l'alumine hydratée, ou qui orientent préférentiellement certaines réactions de décomposition du polymère vers la plus endothermique, apportant donc une contribution négative au bilan thermique total.

4) Effet de "paroi"

L'action des particules inertes apparaît également comme un autre facteur intéressant. Le chauffage de telles particules s'accompagne en effet d'une absorption de chaleur qui conduit à un abaissement de la température et donc à un ralentissement du processus de combustion. Il est également probable qu'il y a désactivation de certaines espèces actives sur la surface de ces particules. On pourrait même obtenir une sorte de catalyse hétérogène, particulièrement avec certains métaux ou oxydes métalliques absorbant facilement les radicaux (31). A la surface de ces

particules, on peut obtenir une compétition dans la recombinaison des radicaux, par exemple (Réaction II) :

$$H. + O_2 \longrightarrow HO_2. \quad \text{(paroi)} \qquad \text{- II -}$$

au lieu de $H. + O_2 \longrightarrow HO. + O.$

Etant donné que $HO_2.$ est moins réactif que H., HO. et O., il est probable que ces derniers sont désactivés rapidement à la surface de ces particules (32).

Le rôle de l'oxyde d'antimoine pourrait être ainsi expliqué lorsqu'il est utilisé en synergie avec un composé organique halogéné qui le transforme, lors de la combustion, en trihalogénure d'antimoine. Cet halogénure est décomposé ensuite dans la zone de combustion pour donner un "brouillard" de particules d'oxyde d'antimoine, qui provoquerait cet effet de paroi (29).

5) Inhibition chimique

Ce mécanisme d'ignifugation est probablement l'un des plus importants. En effet, alors que le phénomène de dilution des gaz de combustion, par exemple, nécessite des proportions appréciables de réactifs, certaines substances comme les halogènes affectent la vitesse des réactions dans la flamme à des concentrations très réduites, vraisemblablement par effet direct sur les espèces radicalaires présentes (31) (Réaction III).

$$H. + RX \longrightarrow RH + X. \qquad \text{- III -}$$
$$H. + RX \longrightarrow HX + R.$$

De même (Réaction IV) :

$$HO. + HX \longrightarrow H_2O + X. \qquad \text{- IV -}$$
$$X. + RH \longrightarrow HX + R.$$

Il en résulte donc, à partir d'espèces réactives comme H. ou HO., des radicaux moins actifs (X., R.) ou des molécules HX ou H_2O qui jouent en outre le rôle de diluant (effet 2).

6) Formation de matériaux incombustibles

Cet effet rejoint en quelque sorte l'"abri thermique" dont nous avons parlé plus haut : l'action de certains agents ignifugeants est de promouvoir la formation de "croûtes" ("chars" en anglais), plutôt que de composés volatils. Il en résulte une diminution de l'apport de gaz combustibles à la zone de combustion.

C - Apport du phosphore

La plupart des travaux consacrés au rôle du phosphore dans l'ignifugation ne peuvent, pour l'instant, que faire état de diverses hypothèses plus ou moins vérifiées indiquant son aptitude à provoquer l'un ou l'autre des effets décrits ci-dessus.

- Il favorise la formation de résidus charbonneux en orientant la décomposition du polymère vers la formation de carbone (effet 6) et d'oxyde de carbone plutôt que de gaz carbonique, cette dernière orientation préférentielle absorbant d'ailleurs plus d'énergie ($\sim$ 70 kcal/mole de différence) (effet 3).

- D'autre part, il se pourrait que les composés phosphorés se transforment sous l'action conjuguée de l'oxygène et de la chaleur en acides phosphoriques puis métaphosphoriques qui polymériseraient en un polyacide se disposant en couche monomoléculaire à la surface du polymère (33) (effet 6). Dans les mousses rigides de polyuréthannes, il est bien connu que l'effet ignifuge du phosphore se "sature" au-delà de 1,5 à 2 % en poids. Cette hypothèse de couche monomoléculaire en surface permettrait donc d'expliquer la saturation : le pourcentage de phosphore suffirait alors à recouvrir toute la surface du polyuré thanne.

- Dans les polymères oxygénés (polyuréthannes, polyesters...), il semble que certains composés phosphorés agissent comme catalyseurs pour orienter la décomposition de la macromolécule vers la formation d'eau (effet 2) et de composés insaturés, cette élimination d'eau étant endothermique (effet 3), et ces composés insaturés donnant des "croûtes" par pyrolyse ultérieure (effet 6).

- Un des autres effets probables du phosphore serait son action dans la phase gazeuse : FENIMORE et JONES (34) ont détecté des espèces HPO dans les flammes de mélanges H_2 - combustibles contenant du phosphore.

Dans des études plus récentes, HASTIE (24) a pu mettre en évidence par spectrométrie de masse plusieurs espèces phosphorées résultant de la décomposition du triphényl oxyde de phosphine en atmosphère méthane-hydrogène. Les principales espèces formées seraient P_2, PO, PO_2 et, en quantités moindres, HPO et P, ce qui conduit l'auteur à proposer quelques réactions possibles d'inhibition de flamme par les composés organophosphorés (effet 5) (Réactions V).

$$\phi_3\ PO \longrightarrow PO,\ P,\ P_2$$

$$OH + PO = HPO + O \qquad \text{- V -}$$

$$HPO + H = H_2 + PO$$

$$H + PO + M \longrightarrow HPO + M$$

Dans la dernière réaction, M désigne tout agent susceptible de ralentir les espèces H, trop "chaudes" pour pouvoir réagir sans désactivation partielle. Ces réactions ne doivent pas, bien sûr, être prises au sens chimique habituel, dans la mesure où la nature des espèces est mal définie, étant données les températures atteintes dans la flamme : COTTON et coll. (35) indiquent qu'elles sont de l'ordre de 2100°K pour des mélanges oxygène-propane à pression atmosphérique.

On suppose même (23) que les organophosphorés, entre autres, agiraient comme catalyseurs de recombinaison de radicaux, par exemple (Réaction VI) (effets 2 et 5) :

$$\begin{array}{l} HO. + C. \longrightarrow COH \\ COH + H. \longrightarrow H_2O + C. \\ \hline HO. + H. \xrightarrow{C} H_2O \end{array} \qquad \text{VI}$$

C = Catalyseur (Ferrocène, composé phosphoré, $Na\ H\ CO_3$, $Pb(Et)_4$...)

Il est évident que prendre pour modèle un hydrocarbure léger et un composé organophosphoré simple constitue une approche très simplifiée des phénomènes réels, mais le peu de données existant à ce jour, même sur ces modèles élémentaires, montre la complexité de ces études.

La plupart de ces hypothèses d'action du phosphore font donc intervenir des formes oxydées du phosphore : le produit organophosphoré ignifugeant doit donc se décomposer dans les conditions thermiques du début de combustion. La conséquence est que le pourcentage de phosphore dans le polymère n'est pas le seul facteur déterminant l'efficacité de l'ignifuge : sa structure chimique doit être telle que sa décomposition commence au moment le plus favorable à l'extinction. Tous les composés contenant la même quantité de phosphore ne seront donc pas aussi actifs les uns que les autres et, de plus, suivant la nature du polymère considéré, un ignifugeant phosphoré ne présentera pas toujours la même efficacité.

Dans la pratique, on utilise les organophosphorés sous deux formes :

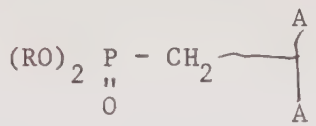
1 - Adjuvants : Ce sont, en général des composés non fonctionnels qui sont incorporés dans le polymère sous forme de simple charge. Leur gros inconvénient est de s'éliminer plus ou moins rapidement de la masse du matériau, ce qui entraîne une perte progressive de l'ignifugation.

2 - Produits fonctionnels : Ils possèdent des fonctions qui les rendent incorporables directement dans la macromolécule à ignifuger et permettent le maintien de ses propriétés ignifuges dans le temps. Toutefois, comme ils font partie intégrante de cette macromolécule, ils ont tendance à en modifier les propriétés physiques.

Il y a donc lieu de rechercher des "additifs réactifs" phosphorés, stables en eux-mêmes, et qui conduiraient à des polymères dont les principales caractéristiques mécaniques puissent être conservées.

L'orientation de notre travail découle de l'analyse de ces considérations fondamentales que nous venons de voir : Considérations sur la réactivité des molécules organophosphorées d'une part, sur leur stabilité d'autre part :

Nous avons pensé que la meilleure approche était d'utiliser des composés choisis de telle façon que le phosphore se trouve dans une chaîne latérale de la macromolécule et qu'il soit relié à la chaîne principale par l'intermédiaire d'une liaison P - C, liaison forte, correspondant au modèle suivant :



R = *Alcoyle*

A = *Fonction*

~~ *représentant une chaîne quelconque.*

L'expérience du laboratoire en chimie des organophosphorés, en particulier dans le domaine des phosphonates, nous a donc incités à entreprendre la synthèse de monomères nouveaux suivant ce modèle.

Parmi les différents groupes de composés difonctionnels, les plus intéressants nous ont paru être les diols, intermédiaires de synthèse de nombreux polymères (polyuréthannes, polyesters, polycarbonates...), qui font l'objet de la première partie de ce travail, et des diamines (polyamides, polyurées, polyuréthannes...), qui en constituent la deuxième partie.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : Obtention de diol-phosphonates

I - GENERALITES

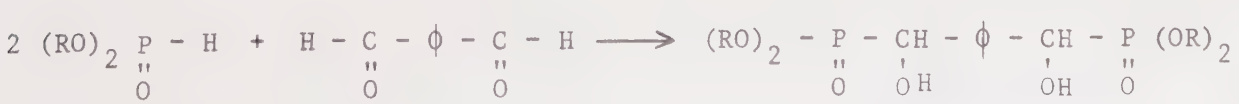
La synthèse de diol ou de polyol - phosphonates a déjà donné lieu à diverses études, étant donné leur application potentielle à l'ignifugation des matériaux macromoléculaires. Ces diols constituent en effet des "comonomères" de choix dans l'élaboration de plusieurs familles de polymères (polyesters, polyuréthannes, polycarbonates...).

Ils se présentent en général sous forme d'huiles plus ou moins fluides rendant les formulations relativement aisées grâce à leur bonne comptabilité avec leurs comonomères.

Parmi les différents travaux mentionnés dans la littérature, signalons l'hydrolyse acide de l'époxy-2, 3 propyl phosphonate de diéthyle, par exemple, qui permet d'obtenir un phosphonate dérivant du propane diol-1, 2 (36) (Réaction I).

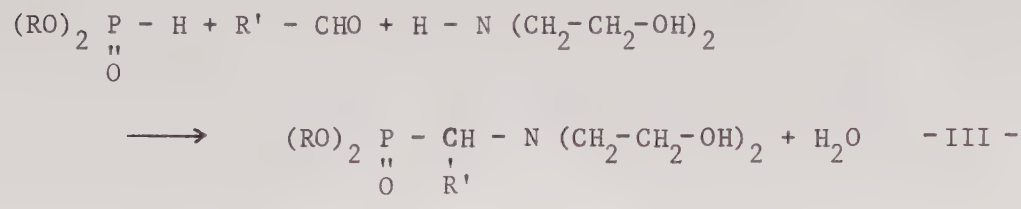
-I-

Un autre exemple particulièrement simple, décrit par PUDOVIK et ESTAF'EV (37), consiste en l'addition d'un phosphite de dialcoyle sur l'aldéhyde téréphtalique en présence d'une quantité catalytique d'un alcoolate alcalin (Réaction II).



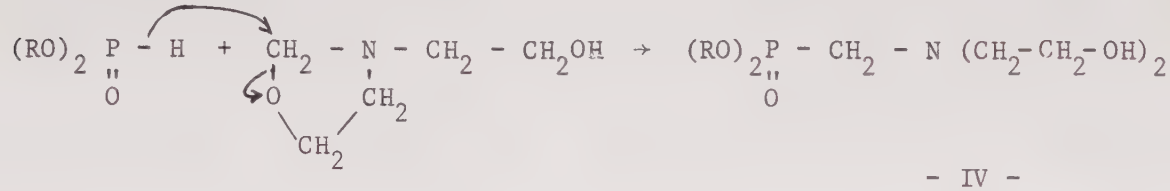
-II-

La réaction de Mannich, appliquée par FIELDS (38) aux phosphites de dialcoyle, permet la synthèse d'un autre type de diol -phosphonates, en utilisant pour amine la diéthanolamine, et pour aldéhyde le formol (39), ou d'autres aldéhydes supérieurs (40) (Réaction III).



- III -

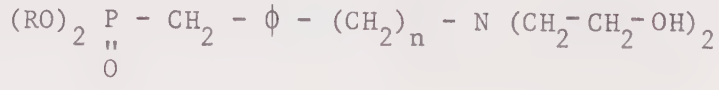
Le composé pour lequel R = C_2H_5 et R' = H est commercialisé sous le nom de FYROL 6. Le même type de composé est obtenu par action du phosphite sur une éthanol-oxazolidine (41, 42) (Réaction IV).



- IV -

Un produit analogue, mais comportant deux carbones entre le phosphore et l'azote est mentionné sans détail de synthèse dans un brevet russe (43) et revendiqué par la firme STAUFFER dans un brevet plus récent (44).

Un brevet de la firme américaine UPJOHN décrit la préparation de diol -phosphonates comportant un noyau aromatique (45).



n = 0 ou 1

D'autres travaux font intervenir des composés plus élaborés. Ainsi un brevet allemand récent décrit la synthèse d'un diphosphonate tétra-alcool utilisant la réaction de Mannich (46)

L'intérêt du Fyrol 6 réside, semble-t-il, d'une part dans son accessibilité aisée, d'autre part, dans le coût relativement bas de ses matières premières.

Par contre, sa stabilité n'est pas excellente, ce qui se traduit par des difficultés de stockage, sous sa forme monomère, des difficultés de mise en oeuvre dans les formulations et, dans le polyuréthanne, *par une chute des propriétés mécaniques par rapport au même polyuréthanne sans additif.*

On peut penser que cette instabilité est inhérente à sa structure : la réaction de Mannich s'effectuant avec départ d'une molécule d'eau, le "rétro-Mannich" (sens 2) entraînera la libération des composés de départ (Réaction VI).

$$(RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - H + HCHO + HN(CH_2-CH_2-OH)_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2 - N(CH_2-CH_2-OH)_2 + H_2O \quad \text{-VI -}$$

C'est dans le but de pallier à ces différents inconvénients que nous avons cherché à synthétiser des composés comportant une chaîne carbonée plus longue entre le phosphore et l'azote.

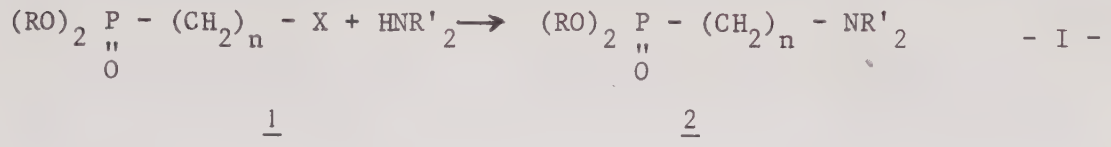
Deux méthodes nous ont paru intéressantes pour accéder à ce type de composés :

- la première, que nous décrivons dans la partie II, utilise la condensation de diol-amines sur des phosphonates halogénés, saturés ou non ;
- la deuxième, décrite dans la partie III, consiste en l'ouverture d'époxydes par des phosphonates comportant une fonction amine primaire.

II - SYNTHESE DE DIOL - PHOSPHONATES A PARTIR DE PHOSPHONATES HALOGENES

A - Action de diol-amines sur des phosphonates halogénés saturés

L'idée la plus simple pour allonger la chaîne carbonée entre le phosphore et l'azote était d'utiliser des phosphonates halogénés aliphatiques 1 dans des condensations avec des diol-amines (Réaction I).



$$(RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - (CH_2)_n - X + HNR'_2 \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - (CH_2)_n - NR'_2 \qquad \text{- I -}$$

1 2

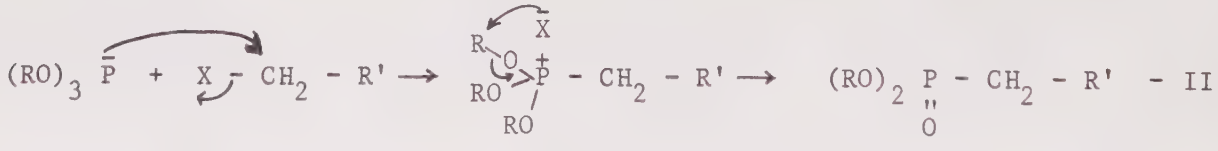
n = 2 ou 3

X = Cl ou Br

R' = CH_2-CH_2-OH ou CH_2-CHOH-CH_3

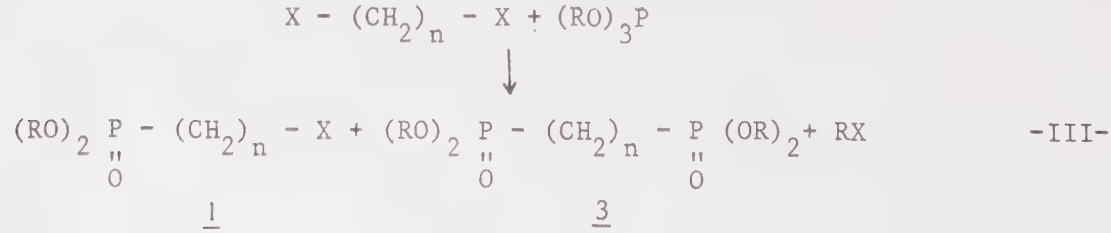
R = Alcoyle

La préparation de ces phosphonates 1, à partir d'un phosphite de trialcoyle et d'un dihalogénoalcane suivant les méthodes décrites dans la littérature (47, 48), procède selon la classique réaction d'Arbusov (58) (Réaction II).



$$(RO)_3\overset{\cdot\cdot}{P} + X - CH_2 - R' \longrightarrow \left[(RO)_3\overset{+}{P} - CH_2 - R'\right]X^- \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2 - R' \qquad \text{- II}$$

Dans le cas de ces dérivés halogénés saturés, ces méthodes donnent des rendements moyens (50 - 65 %), même en présence d'un excès de ces dérivés. D'une part, l'halogène est peu activé dans ce genre de composés, d'autre part, malgré l'excès de dérivé dihalogéné, il se forme des quantités non négligeables de diphosphonate 3 provenant de la double isomérisation d'Arbusov (Réaction III).



$$X - (CH_2)_n - X + (RO)_3P \downarrow$$

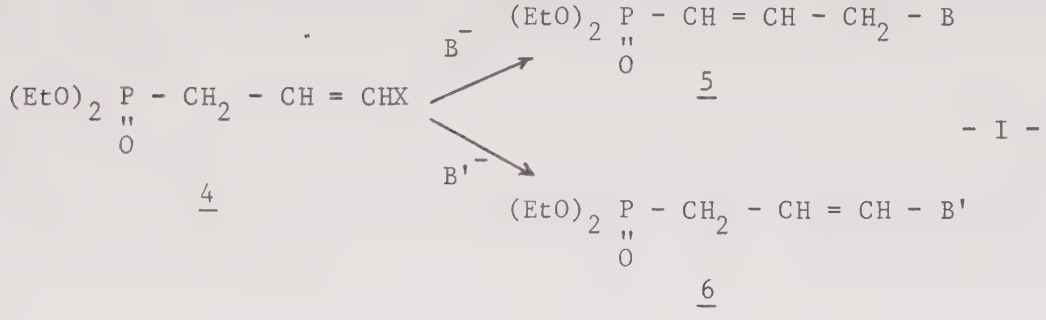
$$(RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - (CH_2)_n - X + (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - (CH_2)_n - \overset{\overset{O}{\|}}{P}(OR)_2 + RX \qquad \text{-III-}$$

1 3

Si cette première étape se fait donc avec des rendements moyens, la condensation de diol-amines sur ces phosphonates conduit aux diol-phosphonates 2 avec des rendements excellents dans le cas où X = Br, moyens pour X = Cl (cf - Tableau 1).

B - Action de diol-amines sur des phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés

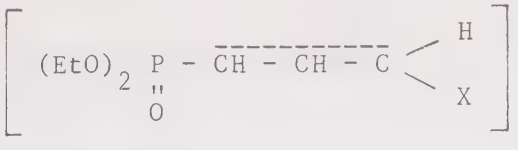
Ces résultats moyens nous ont incités à appliquer aux diol-amines une réaction décrite par LAVIELLE, STURTZ et NORMANT (49) sur les phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés 4 : L'action d'agents nucléophiles sur ces phosphonates conduit aux composés 5 ou 6 selon la nature de l'agent (Réaction I).



- I -

Les amines secondaires donnent plutôt 5, alors que les alcoolates ou les thiolates conduisent plutôt aux éthers d'énols ou thio-éthers d'énols 6.

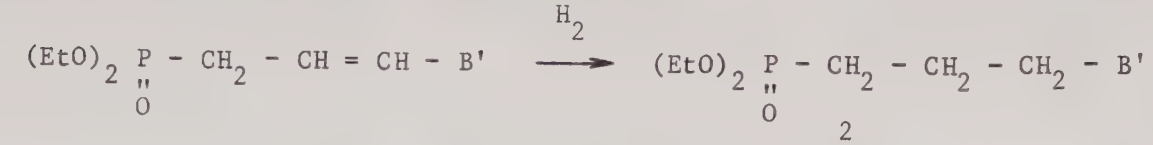
Cette réaction peut, à première vue, surprendre. On connaît, en effet, la faible réactivité des halogènes vinyliques. Mais dans le cas du phosphonate 4, la mobilité des protons en α du phosphoryle permet la création facile d'un carbanion intermédiaire du type 7.



7

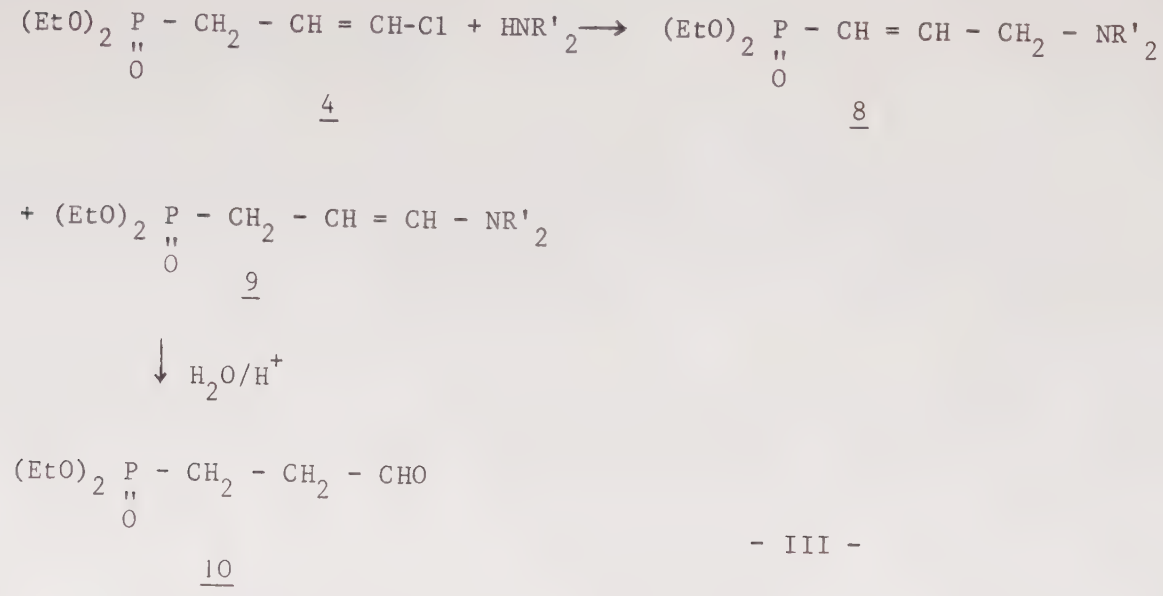
L'halogène perd ainsi son caractère vinylique et peut alors être facilement substitué, la structure des composés d'arrivée dépendant ensuite de la nature de la base utilisée et du solvant.

On pouvait donc espérer, en prenant une diol-amine pour amine secondaire, et en effectuant une hydrogénation ultérieure, obtenir les dérivés saturés 2 (Réaction II).



- II -

Appliquée au cas de la diéthanolamine, en présence de triéthylamine et en solution éthanolique, cette réaction conduit à un mélange des deux formes 8 et 9 en proportion 70-30. Une hydrolyse acide du produit réactionnel permet en effet d'isoler 30 % du dérivé carbonylé 10 (Réaction III).



- III -

L'emploi de diisopropanolamine au lieu de diéthanolamine laisse le phosphonate 4 inchangé.

La réduction catalytique du mélange 8 + 9 permet d'accéder aux diol -phosphonates 2 (n = 3). Cette hydrogénation est effectuée sur palladium à 10 % sur charbon, à pression atmosphérique, ou à l'autoclave sous quelques atmosphères (Réaction IV).

$$(EtO)_2 \underset{\underset{O}{\|}}{P} - CH = CH - CH_2 - NR'_2 \quad \underline{8} \qquad + \qquad (EtO)_2 \underset{\underset{O}{\|}}{P} - CH_2 - CH = CH - NR'_2 \quad \underline{9} \longrightarrow$$

$$(EtO)_2 \underset{\underset{O}{\|}}{P} - (CH_2)_3 - NR'_2 \quad \underline{2} \qquad \text{-IV -}$$

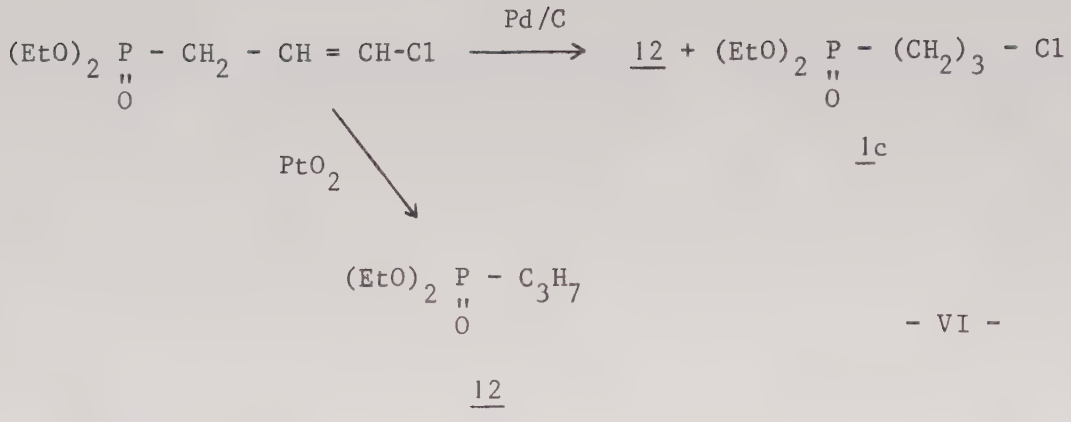
$R' = CH_2 - CH_2 - OH$

Le même genre d'essais a été conduit sur le (chloro-3 butène-2) -yl phosphonate de diéthyle 11, dont le mode d'obtention est décrit dans la littérature (49, 50). L'action de la diéthanolamine laisse ce composé inchangé (Réaction V).

$$(EtO)_2 \underset{\underset{O}{\|}}{P} - CH_2 - CH = C \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow Cl \end{matrix} \quad \underline{11} \qquad \not\longrightarrow \qquad (EtO)_2 \underset{\underset{O}{\|}}{P} - CH = CH - \overset{CH_3}{\overset{|}{CH}} - N\,(CH_2-CH_2-OH)_2 \qquad \text{- V -}$$

Cet échec est à rapprocher de celui décrit par LAVIELLE, STURTZ et NORMANT (49) : ces auteurs ont montré que la diéthylamine au reflux du tétrahydrofuranne pendant 24 h était sans effet sur ce composé.

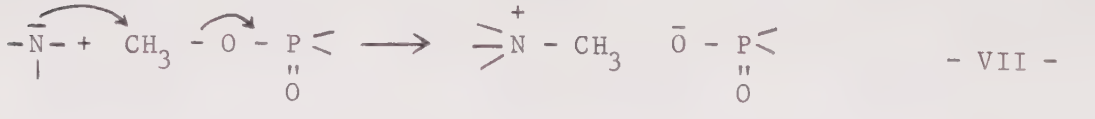
La préparation des phosphonates halogénés saturés 1 s'effectuant avec des rendements moyens et nécessitant, nous l'avons mentionné plus haut, un excès de dérivé dihalogéné, nous avons pensé que la réduction catalytique du phosphonate 4 pourrait en constituer un moyen d'accès plus intéressant. Cette réduction n'a pas lieu sur palladium sur charbon à température ambiante. A 80°C, sous 90 bars, la réduction de la double liaison s'accompagne d'une réduction partielle du carbone porteur de l'halogène, et l'on obtient un mélange de chloro-3 propyl phosphonate 1c (42 %) et de propyl phosphonate 12 (58 %). Ce dernier est obtenu quantitativement si l'on substitue l'oxyde de platine au palladium, même à température ambiante (Réaction VI).



- VI -

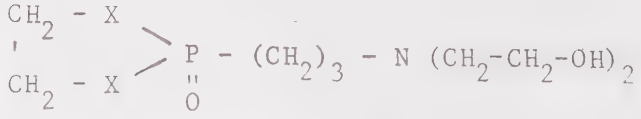
12

Le tableau 1 donne quelques exemples de diol-phosphonates obtenus soit à partir des phosphonates halogénés saturés 1, soit de phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés 4. On notera que n'y figure aucun dérivé diméthylique. En effet, les différents essais réalisés dans ce cas ne permettent pas d'extraire des solutions aqueuses les composés attendus. Il est probable que la substitution nucléophile des différentes amines sur le groupement méthoxy du phosphore se fait plus facilement que celle de l'halogène. Ce résultat était prévisible, quand on connaît la grande réactivité des amines vis à vis des esters méthyliques des phosphonates ou phosphates (51) (Réaction VII).



- VII -

Comme on le verra plus loin(chapitre 2),les résultats des tests normalisés concernant l'action ignifuge de ces phosphonates en ont montré l'intérêt. Nous avons, au vu de ceux-ci, essayé d'en modifier la structure en vue d'un éventuel accroissement de leur effet ignifugeant. Une première approche était le remplacement des groupements alcoyle du phosphonate par un cycle oxygéné ou sulfuré pour donner le composé 13.



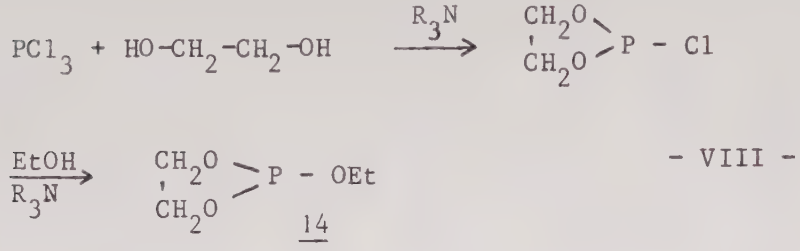
13

X = O ou S

TABLEAU 1

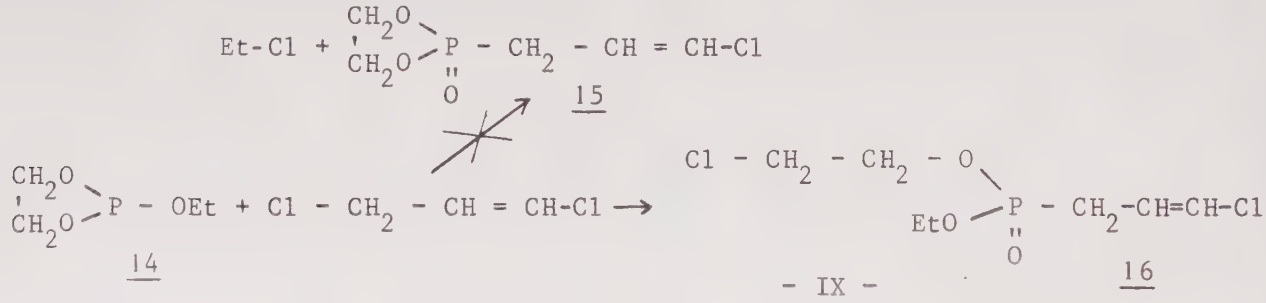
Phosphonate de départ	N°	Amine	Produit obtenu	N°	Rendement %
$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-Br$	1a	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$	2a	82
$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3Br$	1a	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2b	88
$(isoPrO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}(CH_2)_3Br$	1b	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(isoPrO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$	2c	91
$(isoPrO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}(CH_2)_3Br$	1b	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(isoPrO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2d	88
$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3Cl$	1c	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$	2a	56
$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3Cl$	1c	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2b	63
$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_2-Br$	1d	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_2-N(CH_2CH_2OH)_2$	2e	93
$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_2-Br$	1d	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_2-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	2f	92
$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-CH_2-CH=CHCl$	4a	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_CCH_2OH)_2$	2a	72
$(isoPrO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-CH_2-CH=CHCl$	4b	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(isoPrO)_2\overset{O}{\overset{\|\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$	2c	69

A cette fin, nous avons tenté la synthèse du phosphonate β-éthylénique γ-halogéné 15 à partir du phosphite cyclique 14, dont la préparation en deux étapes à partir du trichlorure de phosphore est décrite dans la littérature (52) (Réaction VIII).



- VIII -

Malheureusement, l'isomérisation d'Arbuzov du dichloro-1,3 propène sur ce phosphite s'accompagne d'une ouverture du cycle pour conduire au composé 16 (Réaction IX).



- IX -

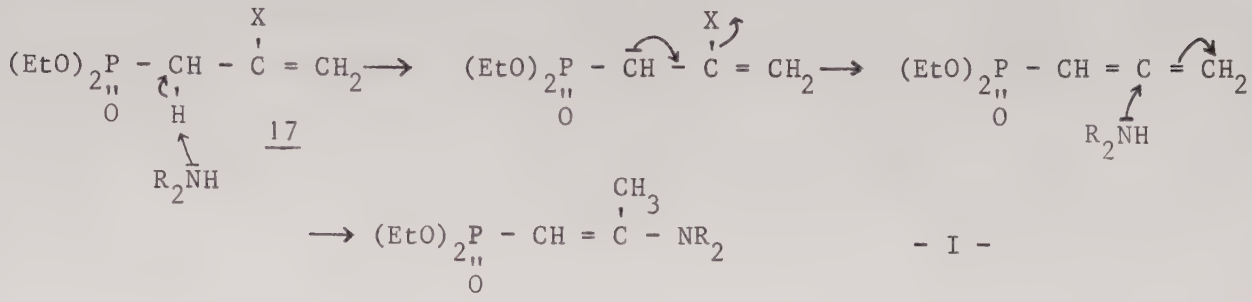
ARBUZOV et ZOROASTROVA (52) ont observé la même ouverture par action de l'iodure de méthyle ou du bromure d'éthyle sur ce phosphite 14.

C - Action de diol-amines sur des phosphonates β-halogéno β-éthyléniques

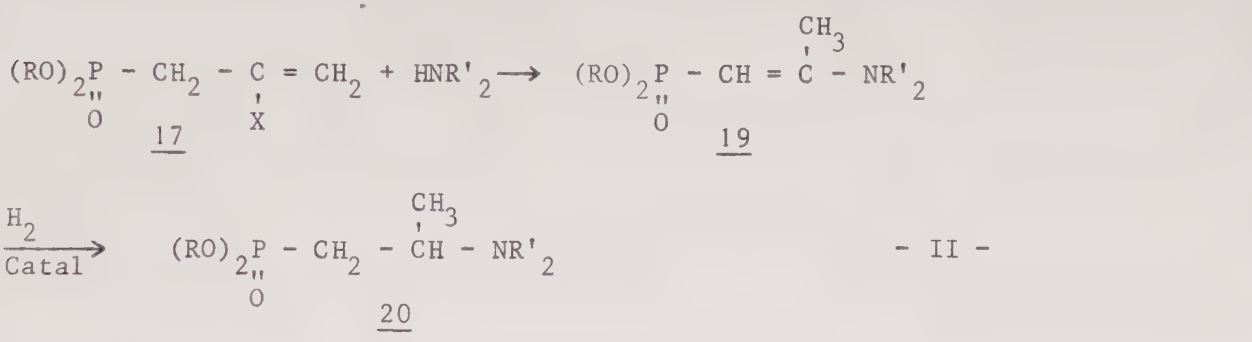
Les bons résultats obtenus sur les phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés 4 nous ont incités à procéder aux mêmes condensations sur les phosphonates β-halogéno β-éthyléniques 17.

Sur ces phosphonates, STURTZ a montré que l'action des agents nucléophiles (entre autres les amines) provoque une élimination

suivie d'une addition sur l'allène formé, conduisant ainsi à une énamine (53, 54) (Réaction I).



On pouvait donc espérer, en utilisant pour amine la diéthanolamine ou la diisopropanolamine, obtenir l'énamine 19, dont la réduction catalytique conduirait aux diol--phosphonates 20 (Réaction II).

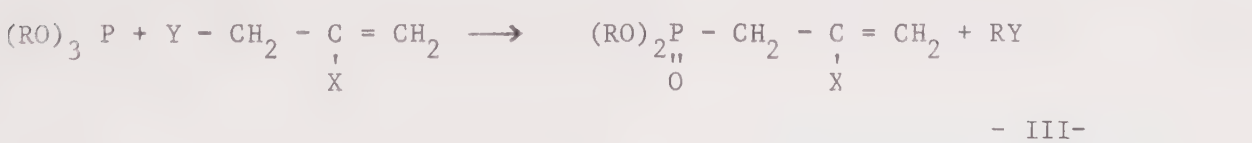


R = Alcoyle

R' = CH_2CH_2OH ou $CH_2CHOHCH_3$

X = Cl ou Br

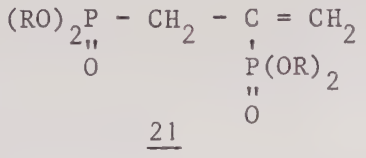
Les phosphonates 17 sont obtenus par action d'un dihalogéno-2,3 propène sur un phosphite de trialcoyle, suivant une méthode décrite dans un brevet américain (55) (Réaction III).



X, Y = Cl ou Br

Nous avons repris cette synthèse : sur le dibromo-2, 3 propène, l'action du phosphite, quel que soit R, donne effectivement le composé 17 attendu. Par contre, dans le cas du dichloro-2, 3 propène, on ob-

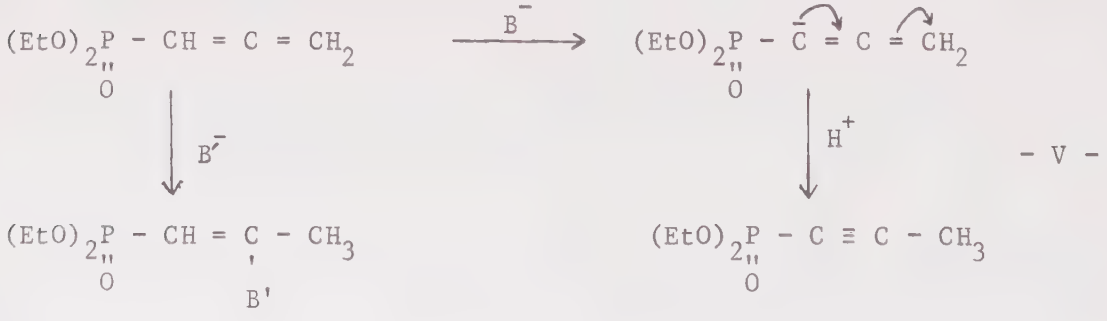
serve en fin de distillation, pour R = Et, un produit plus lourd ($\sim$ 10 %), produit devenant même prépondérant dans le cas où R = CH_3 (24 % contre 20 % de phosphonate 17). L'examen des spectres de RMN de ces composés permet de leur attribuer la structure suivante :



21

L'étude de ces composés 21 ayant été reprise en détail dans notre laboratoire par B. DAMIN (56), nous ne discuterons pas ici des mécanismes de formation possible, ni des autres modes de synthèse mis au point.

Nous avons donc condensé sur les phosphonates 17 la diéthanolamine et la diisopropanolamine, et obtenu des rendements de l'ordre de 50 % quand ces diol-amines sont utilisées seules. Ceci est vraisemblablement dû à leur pK_a relativement faible (diéthanolamine pK_a = 9). En présence de triéthylamine (pK_a = 11), on obtient avec de très bons rendements les énamines 19. Quand on opère en quantités stoechiométriques, on observe en IR la présence d'une faible bande acétylénique à 2217 cm^{-1} attribuable au propynyl phosphonate 22, dont la présence s'explique par la compétitivité existant, au niveau de l'intermédiaire allénique formé, entre une prototropie en acétylénique, décrite dans la littérature (57), et l'addition du nucléophile (Réaction V).



19 22

- V -

On sait que les amines s'additionnent très lentement sur les alkynyl phosphonates : l'addition des amines primaires, décrite par CHATTA et AGUIAR (59), nécessite un excès de 10 à 12 moles d'amine pour une de phosphonate et 2 à 3 jours de reflux. Il apparaît donc intéressant de pouvoir utiliser la grande réactivité du composé allénique formé, ce qui n'empêche pas cependant la formation d'une petite quantité de propynyl phosphonate 22 dans les conditions de la réaction (∿ 6 à 7 h de reflux pour X = Br, 24 h pour X = Cl).

Un excès de 2 moles de diol-amine et de triéthylamine permet d'obtenir uniquement les énamines 19 que l'on peut isoler et caractériser.

STURTZ a montré (53, 54) que l'hydrolyse acide de l'énamine 19 pour laquelle R' = CH_3 conduit quantitativement au cétophosphonate 18, composé intéressant dans la réaction de Wittig-Horner (60). Nous avons vérifié que ces énamines particulières pour lesquelles R' = CH_2-CH_2-OH ou $CH_2-CHOH-CH_3$ donnaient également le cétophosphonate 18. Cette sensibilité se manifeste même en milieu alcalin : un simple lavage à l'eau du milieu réactionnel fait apparaître sur son spectre I.R. une bande à 1709 cm^{-1} indiquant la formation de cétophosphonate 18. Aussi le produit brut est-il hydrogéné directement, après avoir chassé la triéthylamine, qui gêne lors de la réduction. Cette hydrogénation catalytique est effectuée sur Palladium à 10 % sur charbon. Elle nécessite des conditions relativement drastiques (70 bars et 70°C environ), contrairement à celle des composés 8 + 9 décrite plus haut. La principale cause de cette différence réside probablement dans le degré de substitution de la double liaison des composés 8 ou 9 (disubstituée) et de l'énamine 19 (trisubstituée).

Certains diol -phosphonates obtenus sont suffisament stables thermiquement pour pouvoir être distillés (entre 180 et 200° C sous 0,01 mm de Hg suivant R), mais on note en général une décomposition partielle. Leur fonction amine rend possible une purification par simple extraction acide-base, qui donne des composés suffisament purs pour donner tels quels des analyses élémentaires

correctes. Ils se présentent sous forme d'huiles visqueuses qui, nous le verrons plus loin, se prêtent très bien aux différentes formulations lors de leur utilisation comme ignifuges dans les polyuréthannes. Leur structure est vérifiée par l'examen de leurs spectres I.R. et de R.M.N. (cf. partie expérimentale).

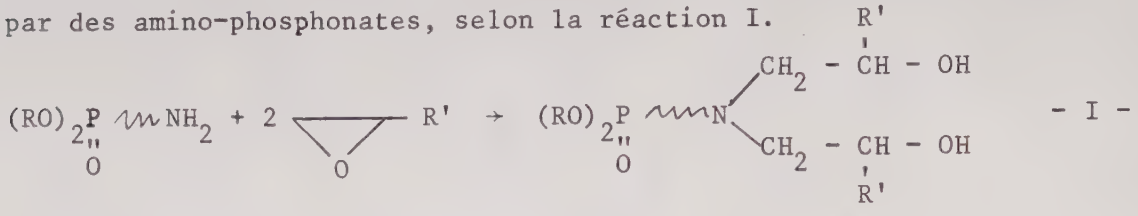
Le tableau 2 donne quelques exemples de diols phosphonates 20 obtenus par cette méthode.

TABLEAU 2

Phosphonate de départ	N°	Amine	Produit obtenu	N°	Rendement %
$(EtO)_2P(O)-CH_2-C(Br)=CH_2$	17a	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-N(CH_2CH_2OH)_2$	20a	81
$(EtO)_2P(O)-CH_2-C(Br)=CH_2$	17a	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	20b	91
$(isoPrO)_2P(O)-CH_2-C(Br)=CH_2$	17b	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(isoPrO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-N(CH_2CH_2OH)_2$	20c	88
$(isoPrO)_2P(O)-CH_2-C(Br)=CH_2$	17b	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(isoPrO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	20d	83
$(EtO)_2P(O)-CH_2-C(Cl)=CH_2$	17c	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-N(CH_2CH_2OH)_2$	20a	72
$(EtO)_2P(O)-CH_2-C(Cl)=CH_2$	17c	$HN(CH_2CHOHCH_3)_2$	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	20b	75
$(BuO)_2P(O)-CH_2-C(Br)=CH_2$	17d	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$(BuO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-N(CH_2CH_2OH)_2$	20e	63

III - SYNTHESE DE DIOL - PHOSPHONATES A PARTIR D'AMINO-PHOSPHONATES

Une deuxième voie de synthèse nous est apparue pouvoir compléter ce premier procédé. Elle consiste en l'ouverture d'époxydes par des amino-phosphonates, selon la réaction I.



- I -

R = Alcoyle

R' = Alcoyle ou phényl

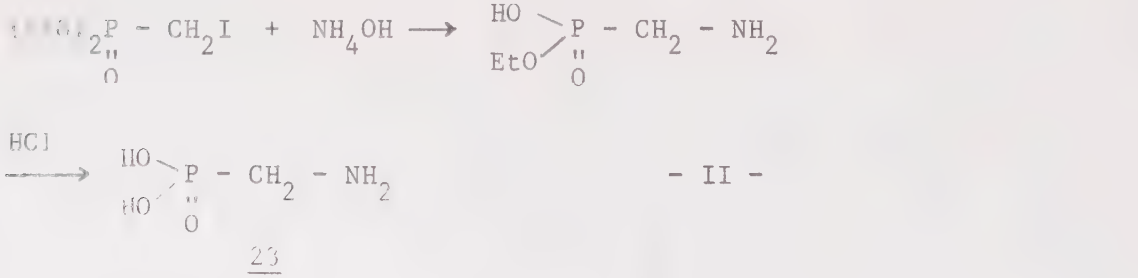
∿∿ représentant une chaîne carbonée quelconque

A - Obtention des amino-phosphonates

a) Généralités

Ceci nous a amené à envisager une synthèse simple de phosphonates possédant une fonction amine primaire. En effet, ces composés ont donné lieu à de très nombreux travaux dont le but était, pour la plupart, de passer du phosphonate à l'acide phosphonique correspondant pour donner des acides phosphoniques aminés analogues de certains amino-acides carboxyliques.

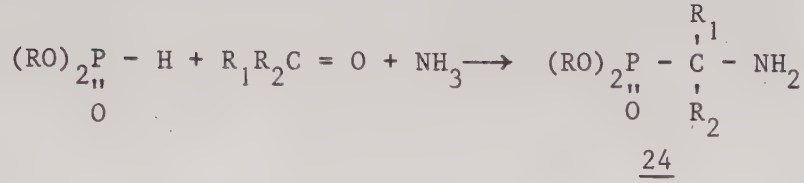
KABACHNIK (61) par exemple, obtient l'acide amino méthyl phosphonique 23 selon la réaction II.



- II -

23

La réaction de Mannich a été employée par ce même KABACHNIK (62) et par CHALMERS et KOSOLAPOFF (63) pour obtenir des composés analogues 24 (Réaction III).

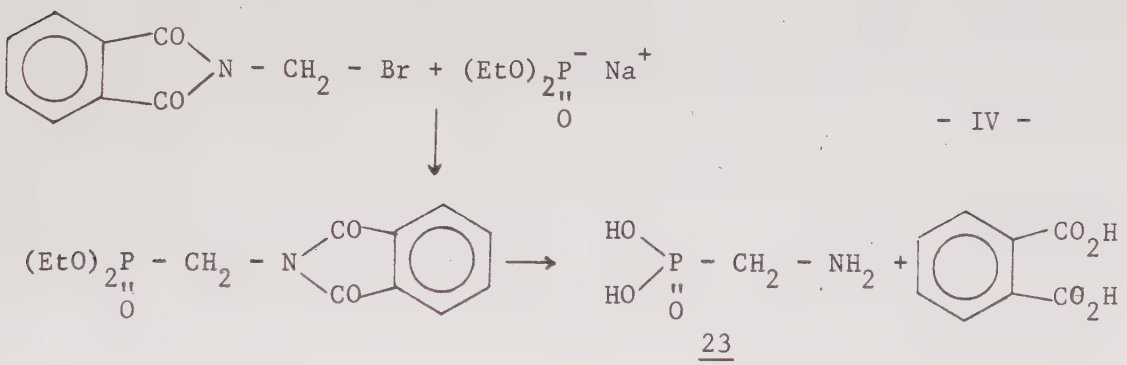


- III -

24

R, R_1, R_2 = Alcoyle

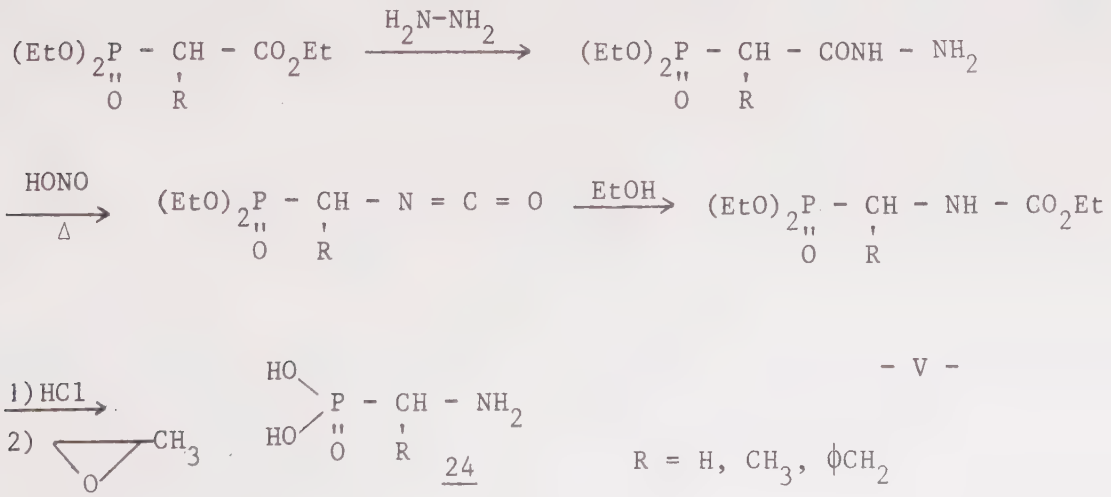
CHAVANE (64) utilise l'action du bromométhyl phtalimide sur un phosphite dialcoylique sodé, suivie par une hydrolyse acide, pour obtenir le composé 23 (Réaction IV).



- IV -

23

CHAMBERS et ISBELL (65) décrivent une synthèse plus longue, mais plus générale, des composés 24, à partir des phosphonates esters correspondants (Réaction V).

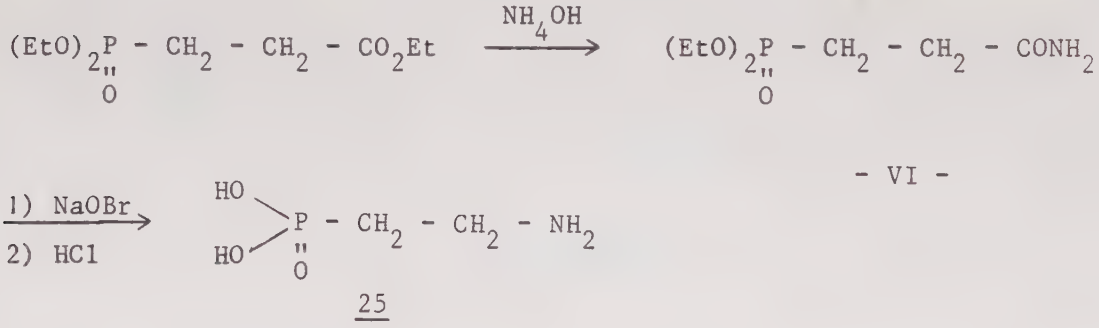


- V -

24

R = H, CH_3, ϕCH_2

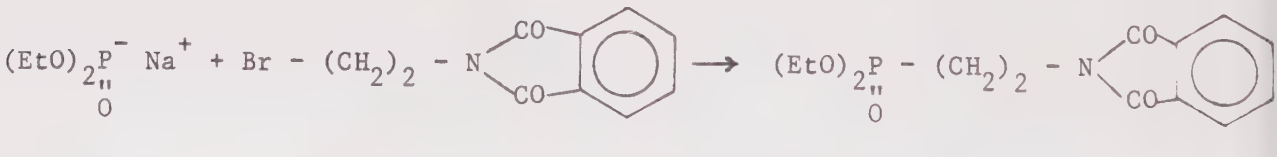
Sur les dérivés de l'acide β-amino éthyl phosphonique, les travaux publiés sont plus nombreux encore, du fait de l'importance de ces composés dans le domaine biologique. En effet, l'acide β-amino-éthyl phosphonique 25 a été isolé chez certaines variétés d'anémones de mer (66), dans le cerveau du boeuf (67), et chez certains invertébrés marins (68). Plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites, parmi lesquelles on peut citer celle de FINKELSTEIN (69), qui consiste en une dégradation d'Hofmann de l'amide correspondant (Réaction VI).

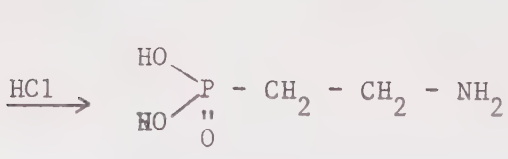


- VI -

25

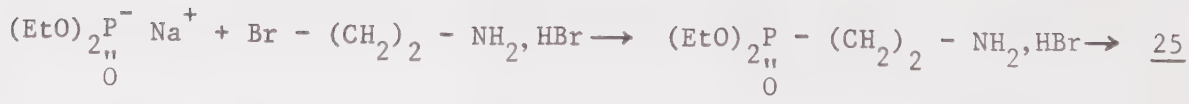
CHAVANE (64) utilise l'action du bromoéthyl phtalimide ou du bromhydrate de la bromo 2-éthyl amine sur un phosphite de dialcoyle sodé (Réactions VII et VIII).





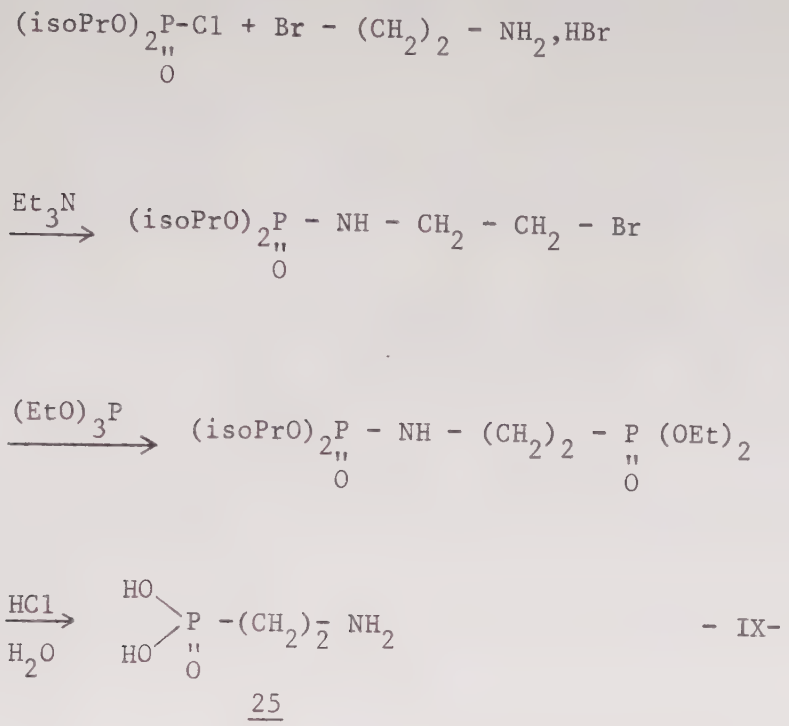
- VII -

25



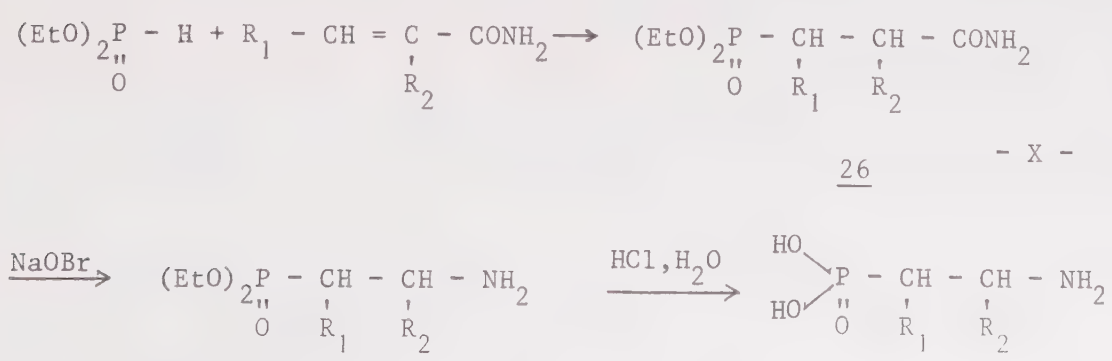
- VIII -

La méthode de CHABRIER et coll (70) repose sur le même principe, le groupement protecteur de l'amine étant dans ce cas un groupement phosphorylé, plus sensible à l'hydrolyse que le groupement phtalimide par exemple (Réaction IX).



- IX-

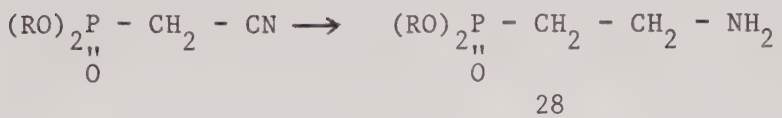
Dans un travail plus récent, BARYCKI et coll (71) décrivent une méthode de synthèse plus générale de ces composés, méthode reposant sur la dégradation d'Hofmann de carbamoyl phosphonates 26, aisément accessibles par action du phosphite de diéthyle sur un amide α, β-insaturé. L'action de l'hypobromite de sodium, suivie d'une hydrolyse acide conduit aux acides amino-phosphoniques 27 attendus (Réaction X).



- X -

R_1 = H, CH_3, C_6H_5 ; R_2 = H, CH_3

Enfin, lors de la rédaction de ce travail, nous avons pris connaissance d'un brevet allemand décrivant la synthèse d'amino phosphonates 28 par réduction des nitriles correspondants sur rhodium (72) (Réaction XI).

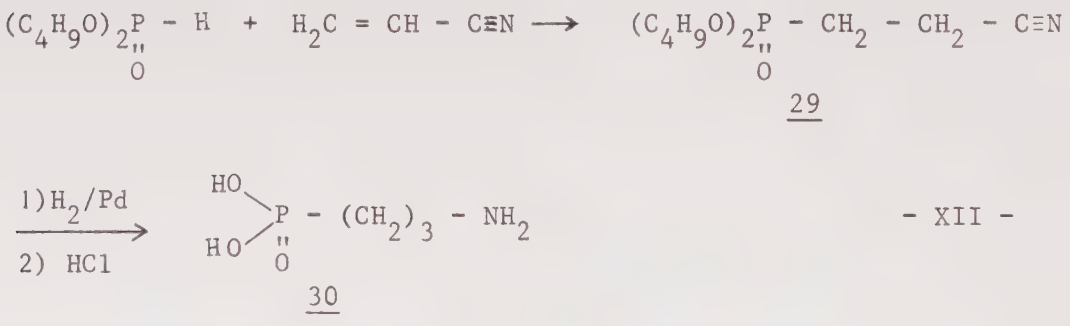


28

- XI -

R = CH_3, C_2H_5, ϕ

L'acide amino-3 propyl phosphonique a également donné lieu à quelques travaux parmi lesquels on peut citer ceux de KREUTZKAMF et SCHINDLER (73). Leur synthèse repose sur l'hydrogénation catalytique du nitrile 29 obtenu par action du phosphite de dibutyle sur l'acrylonitrile, le produit d'hydrogénation étant ensuite hydrolysé en milieu acide (Réaction XII).



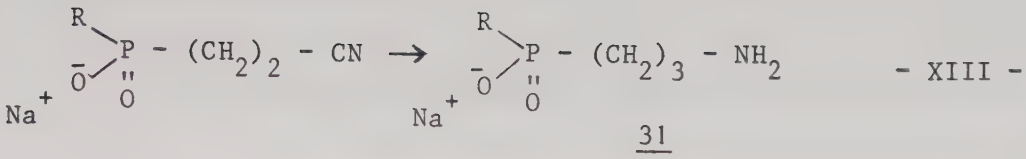
29

30

- XII -

Le rendement en acide amino 3-propyl phosphonique 30 à partir du cyanophosphonate 29 n'est que de 18 % : la cause en est vraisemblablement le choix de mauvaises conditions expérimentales, comme nous le verrons plus loin.

La préparation du sel monosodique des esters de ce même acide 30 est décrite dans un brevet allemand plus récent (74) (Réaction XIII).

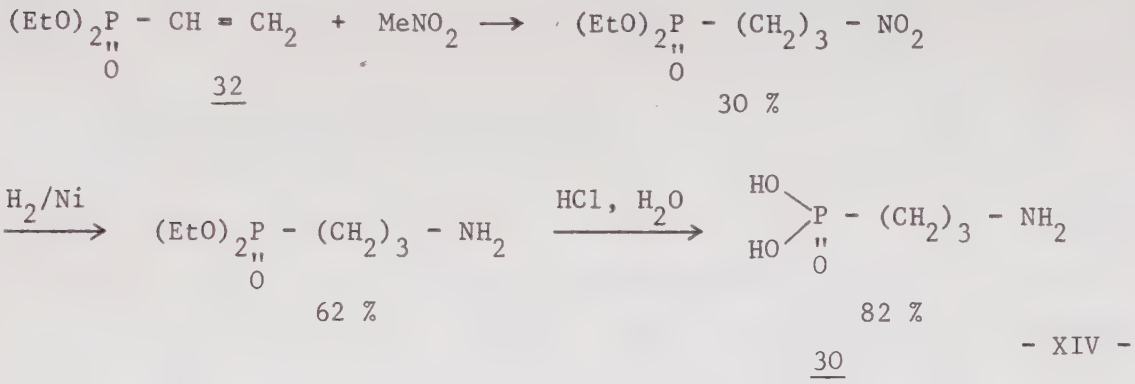


- XIII -

31

R = CH_3O, EtO, BuO, CH_3

Des auteurs russes (75) utilisent la réduction du dérivé nitré correspondant, lui même obtenu par addition du nitrométhane sur le phosphonate vinylique 32 (Réaction XIV).

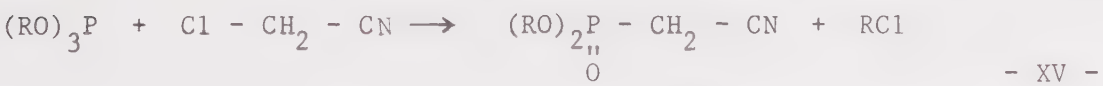


- XIV -

30

b) Obtention des nitriles

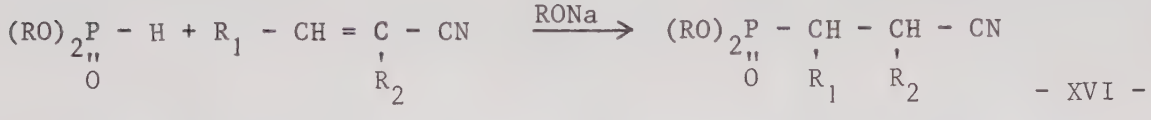
Au vu de ces travaux, nous avons pensé que l'hydrogénation de phosphonates possédant une fonction nitrile était la méthode la plus simple et la plus générale pour accéder aux amino-phosphonates cherchés. En effet, le cyano méthyl phosphonate 33, par exemple, est aisément accessible par réaction d'Arbuzov entre le chloracétonitrile et un phosphite de trialcoyle (Réaction XV).



- XV -

33

Le cyano-2 éthyl phosphonate de dialcoyle et ses dérivés substitués sont obtenus par l'action d'un phosphite de dialcoyle sur un nitrile α,β-insaturé en présence d'une quantité catalytique d'un alcoolate de sodium (76, 77) (Réaction XVI).



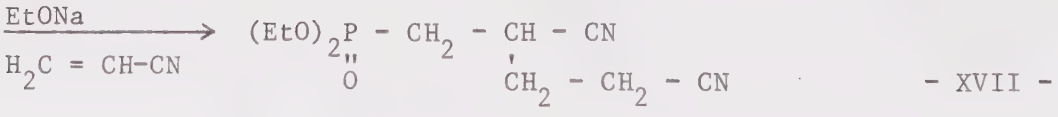
- XVI -

34

R = Alcoyle

R_1 = H, CH_3 ; R_2 = H, CH_3

Nous avons utilisé ces deux réactions XV et XVI pour synthétiser les nitriles de départ, et obtenu des résultats analogues. Toutefois, dans le cas de l'action du phosphite de diéthyle sur l'acrylonitrile, on isole, à côté du cyanophosphonate 34a (83 %), environ 10 % d'un produit plus lourd. L'examen de son spectre de R.M.N. montre qu'il s'agit du dinitrile 35 provenant vraisemblablement de l'addition de Michael sur une nouvelle molécule d'acrylonitrile (Réaction XVII).



- XVII -

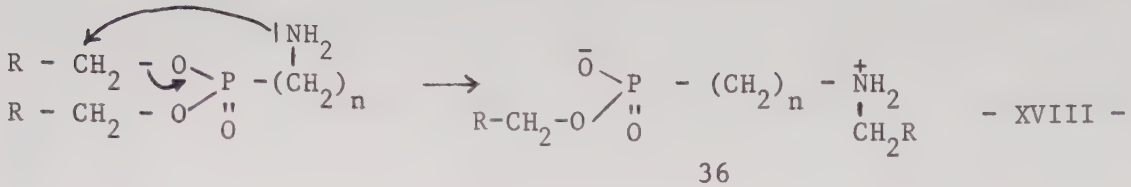
35

c) Réduction catalytique

Au moment où nous avons entrepris ce travail, le problème de l'hydrogénation catalytique de ces nitriles n'avait été abordé que par KREUTZKAMP et SCHINDLER (73). Cette hydrogénation pouvait paraître

à priori poser quelques difficultés ; en effet :

1) L'amino phosphonate obtenu risquait de se quaternariser, selon une réaction déjà citée (voir p.25) (Réaction XVIII).

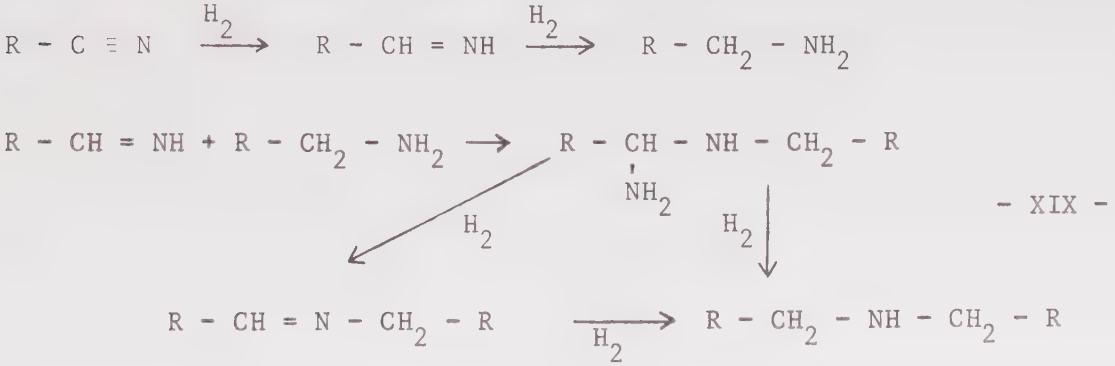


- XVIII -

36

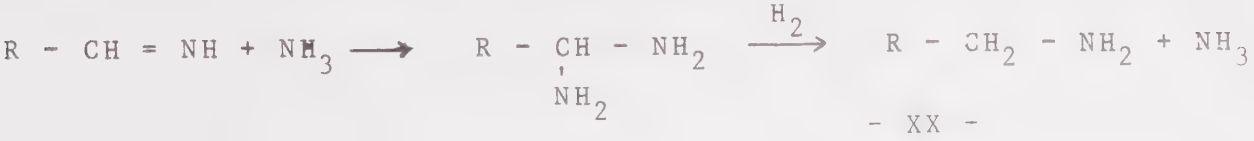
On peut penser que c'est pour tourner cette difficulté que KREUTZKAMP et SCHINDLER utilisent un phosphonate de dibutyle, moins sensible à la quaternarisation. C'est ce qui expliquerait l'utilisation par les auteurs allemands cités plus haut (74), d'un phosphonate préalablement salifié.

2) L'un des problèmes posés par l'hydrogénation des nitriles est la formation parasite d'amine secondaire, par addition d'une molécule d'amine primaire formée sur l'aldimine intermédiaire, suivie d'une hydrogénolyse de l'aminal avec départ d'ammoniac (78) (Réaction XIX).



- XIX -

En général, on évite cette formation d'amine secondaire par l'utilisation d'un large excès d'ammoniac qui concurrence l'amine formée dans son addition sur l'aldimine (Réaction XX) (79, 81).



- XX -

Nous avons réalisé plusieurs essais d'hydrogénation sur le cyano-phosphonate 34a, en solution éthanolique saturée d'ammoniac, sur nickel de Raney W-2, afin de déterminer les conditions les plus satisfaisantes de réduction du nitrile (cf. partie expérimentale).

Nous avons ensuite comparé la sélectivité du nickel et du cobalt de Raney W-2, en solution éthanolique saturée ou non d'ammoniac. Pour chaque essai, le pourcentage amine secondaire-amine primaire a été déterminé par titrage acide-base selon la méthode de SIGGIA et coll (80) : on titre d'abord l'amine totale par l'acide chlorhydrique puis on effectue un second titrage en présence d'aldéhyde salicylique, qui forme avec l'amine primaire une base de Schiff soluble dans le milieu (isopropanol-éthylène glycol) ; ce second titrage donne donc la proportion d'amine secondaire.

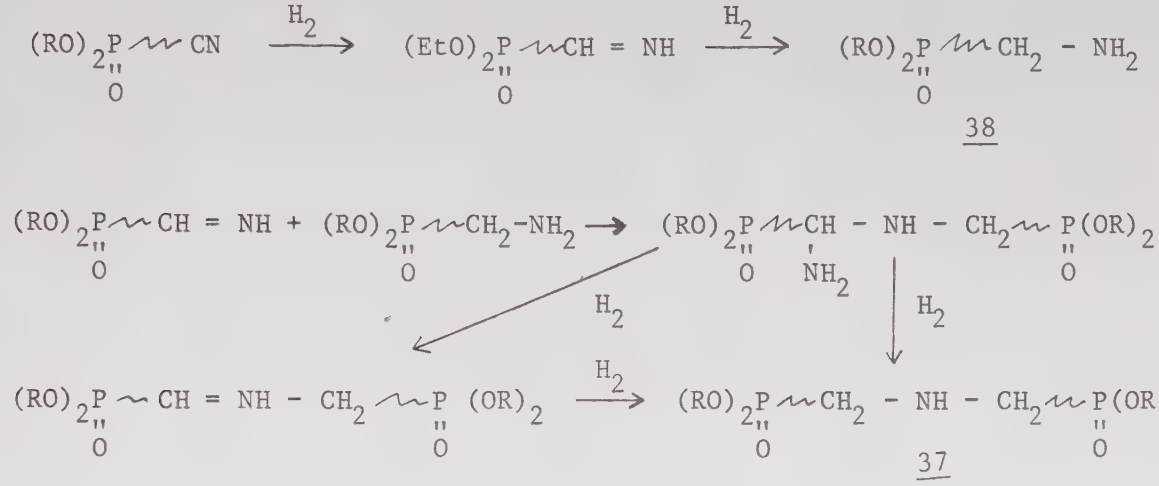
Le tableau 1 donne les pourcentages d'amine secondaire obtenue suivant le catalyseur et le solvant, dans les mêmes conditions de température et de pression, par rapport à l'amine totale.

Catalyseur	Solvant	% Amine Secondaire
Ni	EtOH	8
Co	EtOH	1,6
Ni	EtOH saturé NH_3	Traces
Co	EtOH Saturé NH_3	Traces

TABLEAU 1

La plus grande sélectivité du Cobalt de Raney par rapport au Nickel, observée par SCHWOEGLER et ADKINS (81), et appliquée, entre autres, par REEVES et EARECKSON (82), se manifeste également ici.

Toutefois, au vu des bons résultats obtenus avec le nickel en solution saturée d'ammoniac, c'est ce dernier que nous avons utilisé dans la réduction des différents cyanophosphonates 34. ⋆ En effet, l'amine secondaire parasite 37 formée étant un composé bien plus lourd (Réaction XXI), l'amine primaire 38 peut être facilement isolée par distillation.



- XXI -

Etant donnée leur légère instabilité thermique, il est préférable de ne distiller les amines primaires 38 que par petites quantités, l'essai sur des lots importants entraînant la formation de goudrons, provenant probablement de la quaternarisation plus rapide sous l'effet de la température, et de la décomposition du sel formé.

Notons enfin que le cyanophosphonate 34a se réduit plus vite sur nickel de Raney W-2 que sur rhodium à 5 % sur charbon : Après 8 h à 20 bars et 60°C, le spectre I.R. des produits de réduction montre la présence de nitrile résiduel dans le cas du rhodium, alors que la réduction est totale dans le cas du nickel.

Le tableau 2 donne quelques exemples d'aminophosphonates 28 et 38 obtenus par réduction sur nickel des cyano-phosphonates 33 ou 34.

⋆ En cours de rédaction, nous venons de prendre connaissance, par les Chemical Abstracts, de la parution d'un brevet allemand (87) décrivant les mêmes réductions de cyanophosphonates en amino-phosphonates 38. Les conditions expérimentales semblent identiques à celles que nous avons utilisé, au vu du résumé des C.A.

TABLEAU 2

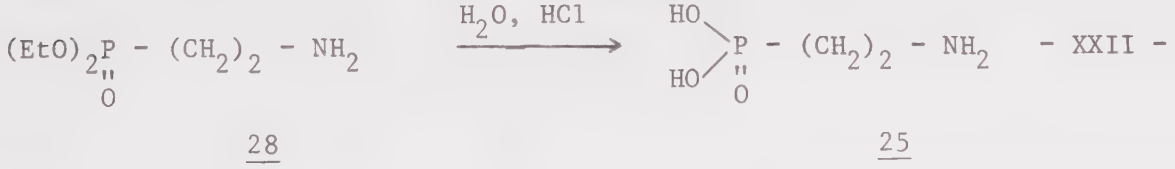
N°	Cyanophosphonate	Amino-phosphonate obtenu	N°	Rendement %	Eb/mm Hg	n_D
33	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CN$	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH_2-NH_2$	28	81	86/0,01	$n^{20} = 1,4452$
34a	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH_2-CN$	$(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-NH_2$	38a	82	92/0,01	$n^{22} = 1,4470$
34b	$(isoPrO)_2P(O)-CH_2-CH_2-CN$	$(isoPrO)_2P(O)-(CH_2)_3-NH_2$	38b	90	92/0,01	$n^{18} = 1,4431$
34c	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-CN$	$(EtO)_2P(O)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$	38c	85	90/0,02	$n^{19} = 1,4490$
34d	$(EtO)_2P(O)-CH(CH_3)-CH_2-CN$	$(EtO)_2P(O)-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH_2$	38d	66	118/0,02	$n^{19} = 1,4495$

Etant donné que les titrages effectués sur les produits d'hydrogénation bruts font apparaître des taux d'amines primaires pratiquement quantitatifs, on voit donc qu'il y a bien décomposition partielle à la distillation. Le rendement supérieur obtenu pour le dérivé isopropylique 34b étaie l'hypothèse d'une quaternarisation par la chaleur, celle-ci étant plus rapide sur les groupements éthyle qu'isopropyle.

C'est la raison pour laquelle ne figure sur ce tableau aucun phosphonate de diméthyle : les essais d'hydrogénation conduisent à des composés visqueux, totalement solubles dans l'eau, que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser, mais qui doivent être vraisemblablement les produits de quaternarisation de l'amine.

Les spectres I.R. de ces amino-phosphonates présentent dans la région 3000-4000 cm^{-1}, deux bandes vers 3300 et 3370 cm^{-1}, attribuables aux vibrations ν_{NH} assymétrique et ν_{NH} symétrique de la fonction amine. Cet abaissement d'environ 100 cm^{-1} par rapport aux fréquences observées chez les amines (92) indique l'existence d'une liaison hydrogène, probablement avec le phosphoryle dont on connaît l'aptitude à l'association (93). Ces fréquences ne varient pas par dilution de l'amine dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations 10^{-1} et 10^{-3} M, ce qui met en évidence la nature intramoléculaire de cette association.

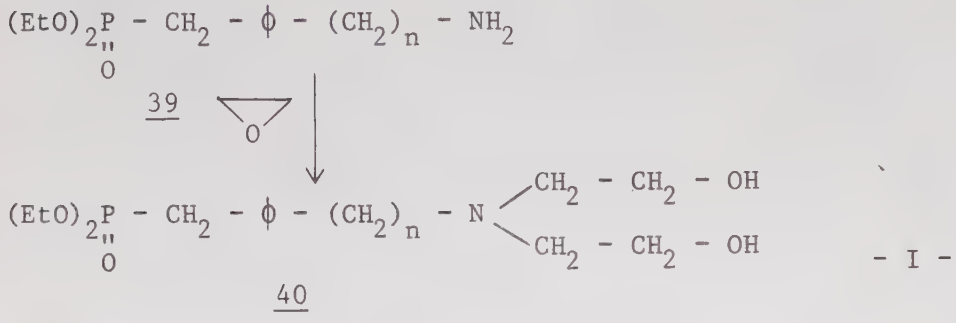
On peut noter que cette réduction catalytique de cyanophosphonates constitue une méthode simple de synthèse d'acides aminophosphoniques. Ainsi, si l'on procède à une hydrolyse acide du phosphonate 28 selon la méthode de CHABRIER et coll (70), on isole 62 % d'acide β-amino-éthyl phosphonique 25 (Réaction XXII).



28 25

B - Action des époxydes

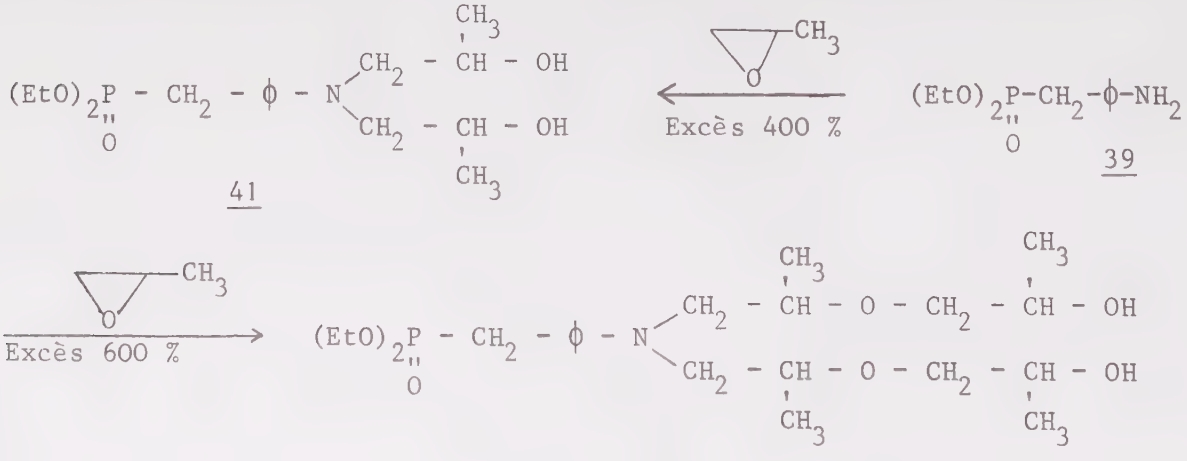
En série phosphonate, KAGAN et coll. (83) ont décrit la synthèse de composés du type 40 par action de l'oxyde d'éthylène sur l'amine correspondante (Réaction I).



n = 0 ou 1

La méthode employée est celle de EVERETT et coll.(84), qui consiste à faire réagir l'oxyde d'éthylène dans l'acide acétique.

L'ouverture d'un époxyde par une amine peut être favorisée par la présence d'une base ou d'un solvant hydroxylé (85). Un brevet américain décrit l'action du phosphonate 39 (n = 0) sur l'oxyde de propylène en gros excès (400 %) en présence d'un peu de soude (86). Les auteurs signalent qu'un excès de 600 % permet d'obtenir une nouvelle ouverture de l'époxyde par l'alcool formé (Réaction II).

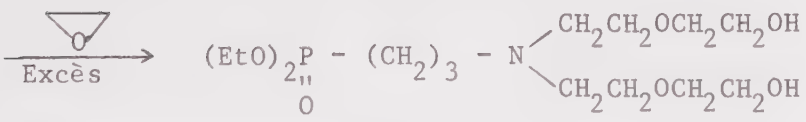


Aucune précision supplémentaire n'étant donnée, on peut penser qu'on obtient problablement un certain pourcentage de 42 à côté du phosphonate 41 attendu. Ces auteurs appliquent également la méthode de EVERETT et coll. (solution acétique) et obtiennent le phosphonate 41 avec un rendement de 61,3 % en employant un excès de 800 % d'oxyde de propylène, à 25°C.

Nous avons pensé que l'utilisation de solvants hydroxylés et de températures de réactions plus élevées permettrait une réaction totale sans employer de tels excès. Ainsi, si l'on chauffe 1 h à 120°C un mélange d'amino-phosphonate 38a et d'oxyde d'éthylène en quantités stoechiométriques (1 mole d'amine pour 2 d'époxyde), en solution éthanolique, on obtient quantitativement un composé dont l'indice de réfraction et les spectres I.R. et de R.M.N. sont identiques à ceux du diol-phosphonate 2a décrit dans la partie II de ce chapitre.

La présence d'un excès d'oxyde d'éthylène conduit à une nouvelle ouverture par le diol formé, et on obtient un mélange de composés 2a et 43. Le spectre de R.M.N. de ce mélange est identique à celui du phosphonate 2a pur, à l'exception de l'intégration du signal correspondant aux protons en α des oxygènes (à 3,5 ppm), qui indique une augmentation de leur nombre (Réaction III).

38a → 2a



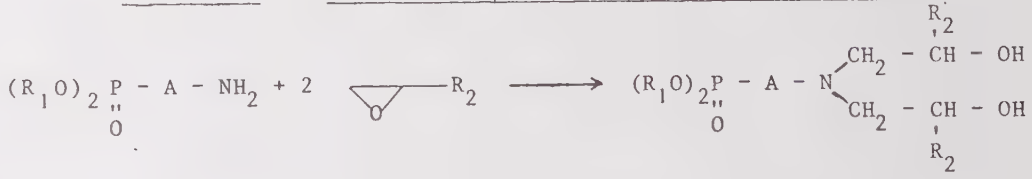
43

- III -

Nous avons donc conduit tous nos essais avec des quantités stoechiométriques d'époxyde. Dans tous les exemples donnés dans le tableau 3, les rendements sont quantitatifs. Tous ces composés se présentent sous forme d'huiles plus ou moins visqueuses, à l'exception du composé

N°	2e	2a	2b	2g	2h	2d	44a	44b	44c	44d	45a	45b	45c
R_1	Et	Et	Et	Et	Et	isoPr	Et	Et	Et	Et	Et	Et	Et
A	$-(CH_2)_2-$	$-(CH_2)_3-$	$-(CH_2)_3-$	$-(CH_2)_3-$	$-(CH_2)_3-$	$-(CH_2)_3-$	$-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-$	$-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_3-$	$-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-$	$-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-$	$-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2)_2-$	$-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2)_2-$	$-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2)_2-$
R_2	H	H	CH_3	C_2H_5	ϕ	CH_3	H	CH_3	C_2H_5	ϕ	H	CH_3	C_2H_5
n_D^t	$n^{20} = 1,4669$	$n^{22} = 1,4642$	$n^{20} = 1,4593$	$n^{19} = 1,4582$	$n^{18} = 1,5248$	$n^{18} = 1,4532$	$n^{20} = 1,4648$	$n^{20} = 1,4588$	$n^{20} = 1,4580$	$n^{20} = 1,5206$	$n^{20} = 1,4607$	F = 68°C	$n^{18} = 1,4571$

TABLEAU 3 : Action des époxydes sur les amino-phosphonates



45b qui est cristallisé. Les caractéristiques physiques et spectrales des composés 2a, 2b, 2d et 2c sont identiques à celles observées dans la partie II de ce chapitre, pour ces mêmes composés obtenus à partir de phosphonates halogénés.

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATION GENERALES

La structure des composés synthétisés a été confirmée :

- par spectrophotométrie infrarouge (I.R.) à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER 257, en film mince entre deux lames de NaCl.

Précision de l'appareil : $\pm$ 5 cm^{-1} dans la région 4000-2000 cm^{-1}

$\pm$ 2,5 cm^{-1} dans la région 2000-625 cm^{-1}

- par résonance magnétique nucléaire (R.M.N), en solution dans CCl_4, sur un appareil JEOL C 60 HL en prenant pour référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, les constantes de couplage en Hertz (Hz).

- Les études de chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil GIRDEL (GIRAVIONS-DORAND) 75-FD-1 avec détecteur à ionisation de flamme, avec une colonne 1,5m en inox de 1/8 de pouce de diamètre.

Phase fixe : Chromosorb W. HMDS 80-100 Mesh

Phase stationnaire : Polymère de méthylsilicone SE 30 10%

Gaz vecteur : Azote. Débit 25-35 cm^3/mn.

- Les analyses centésimales ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. et correspondent à la formule brute indiquée à $\pm$ 0,3% au plus.

CHAPITRE I/II

Préparation des phosphonates halogénés 1

Nous avons repris les méthodes décrites (47,48)

Préparation des phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés 4

Nous avons repris la méthode de LAVIELLE, STURTZ et NORMANT (49). Dans cette publication, seul est décrit le phosphonate de diéthyle 4a. Les phosphonates de diméthyle 4c et de diisopropyle 4b possèdent les caractéristiques suivantes :

(chloro -3 propène -2) -yl phosphonate de diméthyle 4c

Rendement : 75%

$Eb_{0,05} = 90°C$

$n^{19} = 1,4650$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{C=C} = 1632$; $\nu_{P=O} = 1260$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH = CHCl$

a b c d

$6H_a$ à 3,66 (doublet, $J_{P-H} = 10,5$ Hz) ; $2H_b$: 2 triplets à 2,54 et 2,9 (mélange cis-trans) ; $H_c + H_d$: multiplet centré sur 6.

(chloro -3 propène -2) -yl phosphonate de diisopropyle 4b

Rendement : 60%

$Eb_{0,02} = 90°C$

$n^{19} = 1,4476$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{C=C} = 1635$; $\nu_{P=O} = 1255$

R.M.N. (CCl_4) : $\left[\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH - O \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}\right]_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH = CH - Cl$

a b c d e

$12H_a$ à 1,3 (doublet) ; 2 H_b à 4,6 (apparence de septet) ; $2H_c$ à 2,41 et 2,8 (triplets) ; H_d + H_e entre 5,5 et 6,6 (multiplet).

Préparation des diol-phosphonates 2 à partir des dérivés halogénés 1

Procédé général :

On porte au reflux de 100 cm^3 d'alcool (éthylique pour R = C_2H_5, isopropylique pour R = iso C_3H_7 ...) 0,1 mole de phosphonate halogéné 1 , 0,2 mole de Et_3N et 0,2 mole de diéthanolamine ou de diisopropanolamine.

Temps de reflux X = Br 6 à 7 h

X = Cl 24h

Après refroidissement et filtration du précité d'halogénure de triéthylammonium, on chasse l'alcool et Et_3N sous pression réduite. On reprend à l'eau et au chloroforme, extrait à pH = 1 les produits de départ résiduels, puis le diol-phosphonate à pH = 10.

Préparation des diol-phosphonates 2 à partir des phosphonates β éthyléniques γ halogénés 4

Procédé général :

Identique à celui des phosphonates 1 pour la condensation. Après filtration du précité d'halogénure de triéthylammonium, le produit brut est hydrogéné directement dans sa solution alcoolique mère, dans les conditions suivantes :

Catalyseur : Pd/c à 10% : 5% en poids

Pression d'hydrogène : 10 bars

Température : 25°C

Temps d'hydrogénation : 2h

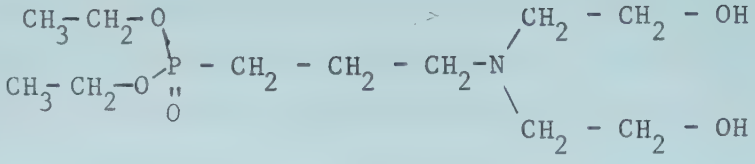
bis(hydroxy -2 éthyl) amino -3 propyl phosphonate de diéthyle 2a

Analyse $C_{11}H_{26}NO_5P$

$n^{22} = 1,4642$

I.R. (cm^{-1}) $\nu_{OH} = 3382$; $\nu_{P=O} = 1225$

R.M.N. (CCl_4)



a b c d e f g h

$6H_a$ à 1,3 (triplet) ; $4H_b$ à 4,05 (quintuplet) ; $2H_c + 2H_d$ à 1,7 (massif) ; $2H_e + 4H_f$ à 2,56 (triplet) ; $2H_g$ à 3,5 (triplet) ; $2H_g$ à 4,5 (singulet).

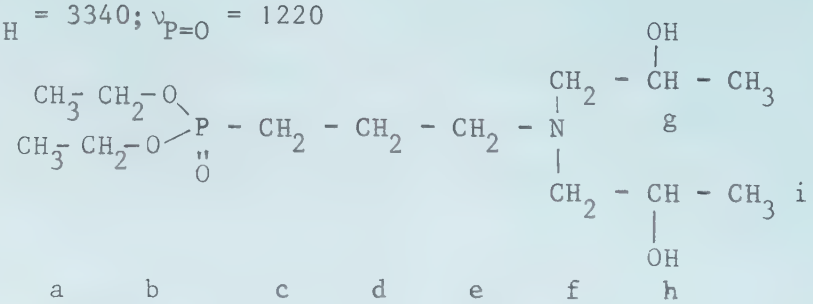
bis(hydroxy -2 propyl) amino -3 propyl phosphonate de diéthyle 2b

Analyse $C_{13}H_{30}NO_5P$

$n_D^{22} = 1,4583$

I.R. (cm^{-1}) $\nu_{OH} = 3340$; $\nu_{P=O} = 1220$

R.M.N. (CCl_4)



a b c d e f h

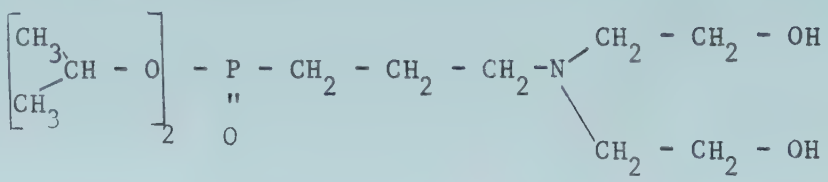
$6H_a$ à 1,3 (triplet) ; $4H_b$ à 4,02 (quintuplet) ; $2H_c + 2H_d$ à 1,7 (massif) ; $2H_e + 4H_f$ à 2,38 (multiplet) ; $2H_g$ à 3,65 (massif) ; $2H_h$ à 4,26 (singulet) ; $6H_i$ à 1,02 (doublet).

bis(hydroxy -2 éthyl) amino -3 propyl phosphonate de diisopropyle 2c

n_D^{22} = 1,4608

I.R. (cm^{-1}) ν_{OH} = 3380 ; $\nu_{P=O}$ = 1221

R.M.N. (CCl_4)



a b c d e f g h

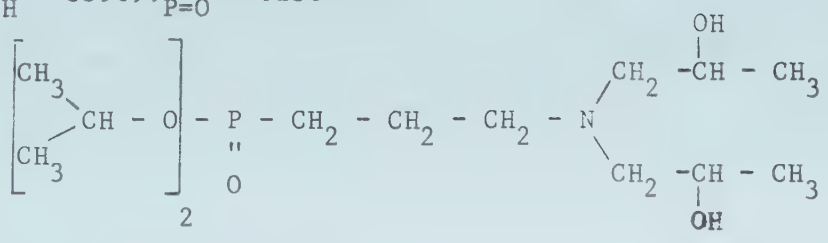
$12H_a$ à 1,35 (doublet) ; $2H_b + 2H_h$ à 4,8 (massif) ; $2H_c + 2H_d$ à 1,7 (massif) : $2H_e + 4H_f$ à 2,58 (triplet) ; $4H_g$ à 3,51 (triplet).

bis(hydroxy -2 propyl) amino -3 propyl phosphonate de diisopropyle 2d

n_D^{22} = 1,4542

I.R. (cm^{-1}) ν_{OH} = 3390; $\nu_{P=O}$ = 1230

R.M.N. (CCl_4)



a b c d e f g i
h

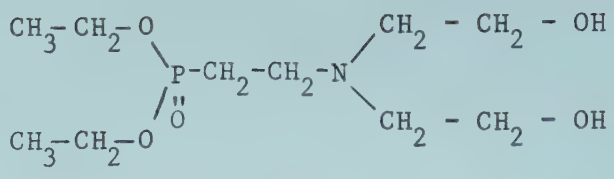
$12H_a$ à 1,33 (doublet) ; $2H_b + 2H_h$ à 4,5 (massif) ; $2H_c + 2H_d$ à 1,7 (massif) ; $2H_e + 4H_f$ à 2,40 (multiplet) ; $2H_g$ à 3,70 (massif) ; $6H_i$ à 1,03 (doublet).

bis(hydroxy -2 éthyl) amino -3 éthyl phosphonate de diéthyle 2e

n_D^{20} = 1,4669

I.R. (cm^{-1}) ν_{OH} = 3380 ; $\nu_{P=O}$ = 1226

R.M.N. (CCl_4) :



a b c d e f g

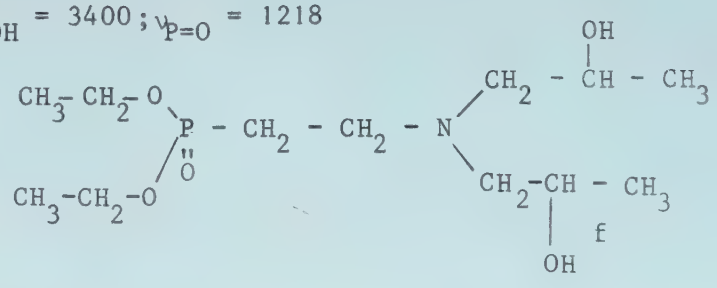
$6H_a$ à 1,3 (triplet) ; $4H_b$ à 4,05 (quintuplet) ; $2H_c$ entre 1,5 et 2 (massif) ; $2H_d + 4H_e$ à 2,57 (massif) ; $4H_f$ à 3,5 (massif) ; $2H_g$ à 4,4 (singulet).

bis-(hydroxy -2 propyl) amino -3 éthyl phosphonate de diéthyle 2f

$n_D^{21} = 1,4572$

I.R. (cm^{-1}) $\nu_{OH} = 3400$; $\nu_{P=O} = 1218$

R.M.N. (CCl_4)



a b c d e g h

$6H_a$ à 1,3 (triplet) ; $4H_b$ à 4,05 (quintuplet) ; $2H_c + 2H_d + 4H_e$ entre 1,5 et 3 (massif) ; $2H_f$ à 3,5 (massif) ; $2H_g$ à 4,45 (singulet); $6H_h$ à 1,04 (doublet).

Hydrogénation catalytique du (chloro -3 propène -2) yl phosphonate de diéthyle 4a

1) Sur PtO_2

On charge un autoclave de 500 ml avec 5g de phosphonate 4a en solution dans 30 ml d'EtOH et 100 mg de PtO_2. Après 6h à 80 bars et 25°C, on filtre le catalyseur, chasse EtOH sous pression réduite. La distillation du résidu livre 3,6g (85%) de propyl phosphonate de diéthyle 12 , ($Eb_{0,08} = 64°C$).

2) Sur Pd/c

On charge l'autoclave avec 10g de phosphonate 4a en solution dans 50 ml d'EtOH et 500 mg de Pd/C à 10%. Après 6h à 90 bars et 80°C, on filtre le catalyseur et chasse EtOH sous pression réduite.

R.M.N. (CCl_4) :

- 1 Triplet centré sur 1,3)
- 1 Massif entre 0,8 et 2,2) 155 mm

($(EtO)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - C_3H_7$ 58%

- 1 Quintuplet centré sur 4)
- 1 Triplet centré sur 3,6) 64 mm

($(EtO)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - (CH_2)_3 - Cl$ 42%

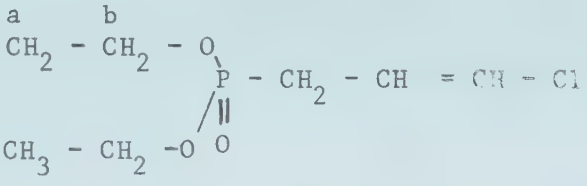
(Chloro - 3 propène -2) -yl phosphonate d'éthyle et de (chloro -2) éthyle 16

On porte au reflux 8h un mélange de 8,15g de dichloro -1,3 propène et de 10g de phosphite cyclique 14 . On ne note aucun dégagement de chlorure d'éthyle.

La distillation livre 12,3g (73%) de composé 16 .

$Eb_{0,05}$ = 123-124°C

R.M.N. (CCl_4) :



c d e f g

$2H_a$ à 3,72 (triplet légèrement dédoublé) ; $2H_b + 2H_d$ à 4,1 (multiplet) ; $3H_c$ à 1,3 (triplet) ; $2H_e$ entre 2,3 et 3,2 (multiplet) ; $H_f + H_g$ entre 5,5 et 6,5 (multiplet).

Préparation des phosphonates β-halogéno β-éthyléniques 17

Nous avons repris les méthodes décrites dans la littérature (53, 54, 55) et obtenu des résultats analogues, sauf dans la préparation du (chloro -2 propène -2) -yl phosphonate de diméthyle :

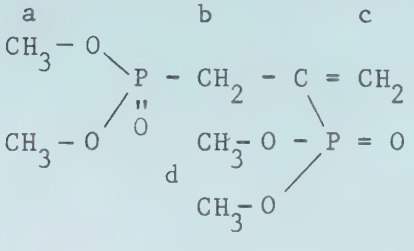
On porte au reflux un mélange de 400g (380 ml) de $(CH_3O)_3$ P et de 333g (276 ml) de dichloro-2,3 propène pendant 48 h, temps pendant lequel la température d'ébullition du mélange passe de 105 à 150°C. On distille une première fois sur colonne vigreux, et sépare deux fractions :

1ère fraction $Eb_{0,05}$ = 54 - 100°C

2ème fraction $Eb_{0,05}$ =160 - 162°C 108,5g

La première fraction est redistillée sur colonne Chrismer pour donner 130g (23,5%) de (chloro -2 propène -2) -yl phosphonate de diméthyle $Eb_{0,05}$= 84-86°C.

Deuxième fraction :



n_D^{22} = 1,4629

I.R. (cm^{-1}): $\nu_{C=C}$ = 1625; $\nu_{P=O}$ = 1250; ν_{P-O-C} =1030

R.M.N. (CCl_4) = $6H_a$ à 3,62 (doublet J_{PH} = 10,5 Hz) ; ; $2H_b$ à 2,62 (deux doublets) ; $2H_c$ entre 5,7 et 6,45 (massif complexe) ; $6H_d$ à 3,66 (doublet J_{PH} = 10,5 Hz).

Préparation des diol - phosphonates 20

Procédé général

On porte au reflux de 100 cm^3 d'alcool (éthylique pour R = C_2H_5 , isopropylique pour R = iso C_3H_7 ...) 0,1 mole de phosphonate 17, 0,2 mole de Et_3N et 0,2 mole de diéthanolamine ou de diisopropanolamine.

Temps de reflux : X = Br 6 à 7h

X = Cl 24h

Après refroidissement et filtration du précité d'halogénure de triéthyl ammonium, on chasse l'alcool et Et_3N sous pression réduite. Le résidu est hydrogéné dans l'alcool approprié (selon R) dans les conditions suivantes :

Catalyseur : Pd/c à 10% : 5% en poids
Pression d'hydrogène : 80 bars
Température : 70°C
Temps d'hydrogénation : 14h

Il est nécessaire d'éliminer Et_3N avant l'hydrogénation : les essais effectués sur la solution alcoolique mère donnent de très mauvais résultats.

Après filtration du Pd/c et évaporation de l'alcool, on reprend à l'eau et au chloroforme, extrait à pH = 1 les produits de départ résiduels, puis le diol phosphonate à pH = 10 (la diol-amine en excès n'est pas extractible).

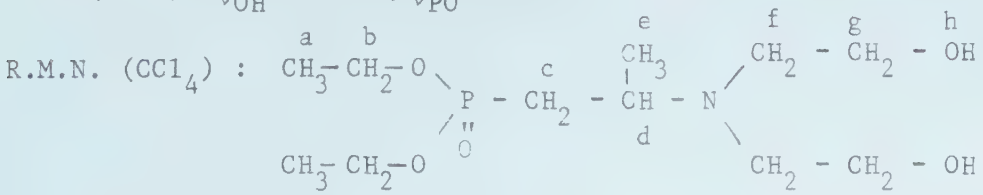
bis -(hydroxy -2 éthyl) amino -2 méthyl -2 éthyl phosphonate de diéthyle 20 a

Analyse $C_{11}H_{26}NO_5P$

$n_D^{22} = 1,4627$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{OH} = 3390$; $\nu_{PO} = 1215$

R.M.N. (CCl_4) :



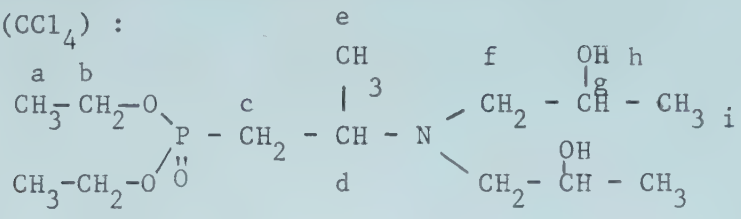
$6H_a$ à 1,4 (triplet) ; $4H_b$ à 4,12 (quintuplet) ; $2H_c$ à 1,8 (multiplet) ; $4H_f$ à 2,56 (multiplet) ; $4H_g + H_d$ à 3,48 (multiplet) ; $2H_h$ à 4,26 (singulet) ; $3H_c$ à 1,1 (doublet).

bis -(hydroxy -2 propyl) amino -2 méthyl -2 éthyl phosphonate de diéthyle 20b

$n_D^{22} = 1,4562$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{OH} = 3400$; $\nu_{P=O} = 1221$

R.M.N. (CCl_4) :



$6H_a$ à 1,32 (triplet) ; $4H_b + H_d + 2H_g$ à 4,08 (multiplet) ; $2H_c$ à 1,8 (multiplet) ; $3H_e + 6H_i$ à 1,05 (apparence de doublet) ; $4H_f$ à 2,35 (multiplet) ; $2H_h$ à 4,2 (singulet).

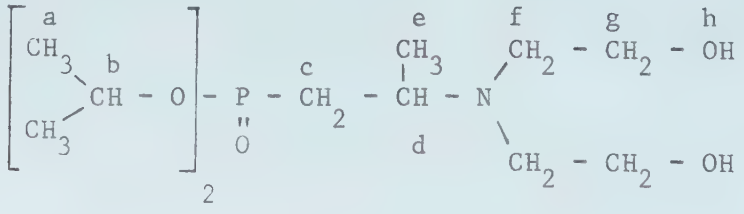
bis -(hydroxy -2 éthyl) amino -2 méthyl -2 éthyl phosphonate de diisopropyle 20c

Analyse $C_{13}H_{30}NO_5P$

$n_D^{23} = 1,4576$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{OH} = 3350$; $\nu_{P=O} = 1205$

R.M.N. (CCl_4) :



$12H_a$ à 1,35 (doublet) ; $2H_b$ à 4,6 (multiplet) ; $2H_c$ à 1,8 (massif) ; $3H_e$ à 1,08 (doublet) ; $4H_f$ à 2,5 (multiplet) ; $4H_g + H_d$ à 3,38 (massif) ; $2H_h$ à 4,25 (singulet).

bis -(hydroxy -2 propyl) amino -2 méthyl -2 éthyl phosphonate de diisopropyle

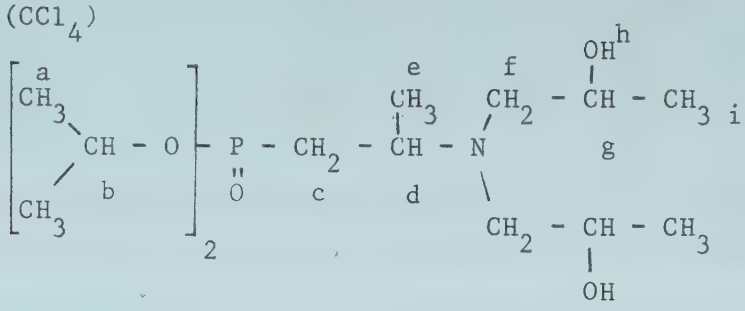
20d

Analyse $C_{15}H_{34}NO_5P$

$n_D^{22} = 1,4539$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{OH} = 3400$; $\nu_{P=O} = 1225$

R.M.N. (CCl_4)



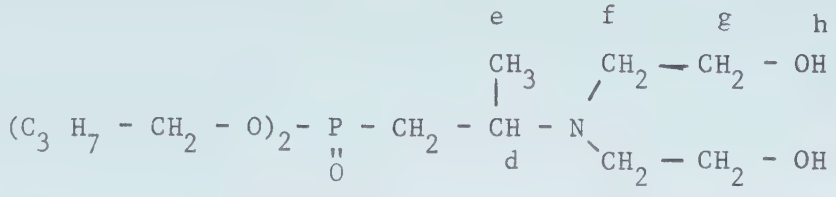
$12H_a$ à 1,28 (doublet) ; $2H_b$ à 4,60 (multiplet) ; $2H_c$ à 1,8 (massif) ; $3H_e + 6H_i$ à 1,09 (massif) ; $4H_f$ à 2,3 (multiplet) ; $2H_g + H_d$ à 3,6 (massif); $2H_h$ à 4,2 (singulet).

bis -(hydroxy -2 éthyl) amino -2 méthyl -2 éthyl phosphonate de dibutyle 20e

$n_D^{22} = 1,4531$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{OH} = 3370\ cm^{-1}$; $\nu_{P=O} = 1220\ cm^{-1}$

R.M.N. (CCl_4)



$14H_a + 3H_e + 2H_c$ entre 1 et 1,6 (massif) ; $4H_b$ à 4 (multiplet) ; $H_d + 4H_g$ à 3,48 (apparence de triplet) ; $4H_f$ à 2,57 (triplet) ; $2H_h$ à 4,32 (singulet).

CHAPITRE I/III

Préparation des cyanophosphonates 33 et 34

Nous avons repris les procédés décrits dans la littérature (76,77).

Préparation amino-phosphonates 28 et 38

1) Procédé général : Réduction par Ni Raney W.2

On charge un autoclave de 500 ml avec 10g de cyanophosphonate 33 ou 34 en solution dans 100 ml d'EtOH saturé de NH_3 et 2g de Ni Raney W.2. On introduit l'hydrogène à une pression de 90 bars et porte 3h à 60°C. Après refroidissement, on filtre le catalyseur, chasse EtOH sous pression réduite, reprend à l'eau et au chloroforme. La phase organique est séchée sur $Na_2 SO_4$, filtrée et évaporée. Le résidu est distillé sous pression réduite.

Amino - 2 éthyl phosphonate de diéthyle 28

Rendement 81 %

$Eb_{0,01} = 86°C$

$n^{20} = 1,4452$

I.R. (cm^{-1}): $\nu_{N-H} = 3360$ et 3295 ; $\delta_{N-H} = 1602$; $\nu_{P=O} = 1239$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3 - CH_2 - O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - NH_2$

a b c d e

$6H_a + 2H_e$ multiplet centré sur 1,4 ; $4H_b$ à 4,1 (quintuplet) ; $2H_d$ à 2,85 (multiplet) ; $2H_c$ à 1,9 (multiplet).

Amino -3 propyl phosphonate de diéthyle 38a

Rendement 82%

$Eb_{0,01}$ = 92°C

n^{22} = 1,4472

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3358 et 3292 ; δ_{N-H} = 1600 ; $\nu_{P=O}$ =1230

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3\underset{a}{-}CH_2\underset{b}{-}O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - \underset{c}{CH_2} - \underset{d}{CH_2} - \underset{e}{CH_2} - \underset{f}{NH_2}$

$6H_a + 2H_f$ multiplet centré sur 1,4 ; $4H_b$ à 4 (quintuplet) ; $2H_c + 2H_d$ multiplet centré sur 1,65 ; $2H_e$ à 2,59 (triplet).

Amino - 3 propyl phosphonate de diisopropyle 38b

Rendement 90%

$Eb_{0,01}$ = 92°C

n^{18} = 1,4431

I.R. (cm^{-1}) = ν_{N-H} = 3360 et 3295 ; δ_{N-H} = 1610 ; $\nu_{P=O}$ = 1230

R.M.N. (CCl_4) $\left[\underset{a}{(CH_3)_2} - \underset{b}{CH} - O\right]_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{P} - \underset{c}{CH_2} - \underset{d}{CH_2} - \underset{e}{CH_2} - \underset{f}{NH_2}$

$12H_a + 2H_f$ à 1,3 (apparence de doublet) ; $2H_b$ à 4,62 (septet légèrement dédoublé) ; $2H_c + 2H_d$ à 1,7 (massif) ; $2H_e$ à 2,7 (triplet)

Amino - 3 méthyl - 2 propyl phosphonate de diéthyle 38c

Rendement 85%

$Eb_{0,02}$ = 90°C

n^{19} = 1,4490

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3364 et 3300 ; δ_{N-H} = 1610 ; $\nu_{P=O}$ = 1235

R.M.N. (CCl_4) $(CH_3\underset{a}{-}CH_2\underset{b}{-}O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - \underset{c}{CH_2} - \underset{e}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} - \underset{f}{CH_2} - \underset{g}{NH_2}$ (CH_3 : d)

$6H_a + 2H_g$ à 1,4 (apparence de triplet) ; $4H_b$ à 4,06 (quintuplet) ; $2H_c + H_e$ entre 1,5 et 2,2 (massif) ; $3H_d$ à 1,02 (doublet) ; $2H_f$ à 2,5 (doublet).

Amino - 3 méthyl - 1 propyl phosphonate de diéthyle 38d

Rendement 66%

$Eb_{0,02} = 118°C$

$n^{19} = 1,4495$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{N-H} = 3360$ et 3290 ; $\delta_{N-H} = 1610$; $\nu_{P=O} = 1234$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3 - CH_2 - O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - \overset{d}{\underset{CH_3}{CH}} - CH_2 - CH_2 - NH_2$

a b c e f g

$6H_a + 2H_g + 3H_c$ entre 0,85 et 1,5 (multiplet) ; $4H_b$ à 4 (quintuplet) ; $H_d + 2H_e$ entre 1,5 et 2 (massif) ; $2H_f$ à 2,65 (multiplet)

2) Essais particuliers sur le cyanophosphonate 34a

a) Réduction par Ni Raney W.2

L'autoclave de 500 ml est chargé avec 10g de cyano-phosphonate 34a en solution dans 100 ml d'EtOH saturé de NH_3 et 2g de Ni Raney W.2.

Pression H_2 : 15 bars ; temps : 14h ; Température : 80°C.

même résultat qu'essai 1.

b) Réduction sans NH_3

Mêmes conditions qu'essai 1 avec EtOH pur.

Titrage (80) : 8% d'amine secondaire 37

Distillation : 45% d'amino phosphonate 38a

c) Réduction Co Raney W.2

Mêmes conditions qu'essai 1 avec EtOH pur et Co Raney W.2 au lieu de Ni.

Distillation : 81% d'amino phosphonate 38a

Action des époxydes sur les amino phosphonates 28 et 38

Procédé général

On charge un autoclave de 500 ml avec 0,1 mole d'amino phosphonate en solution dans 60 ml d'EtOH et 0,2 mole d'époxyde (l'oxyde d'éthylène est introduit liquéfié à -10°C). On porte 1h à 120°C dans le cas de l'oxyde d'éthylène, 2h30 mn dans les autres cas. Après refroidissement, on chasse EtOH sous pression réduite, reprend avec eau-$CHCl_3$, sèche la phase organique sur Na_2SO_4, filtre, chasse le chloroforme.

Les caractéristiques des diol phosphonates 2a, 2b, 2d, 2e sont identiques à celles décrites sur la partie II de ce chapitre.

bis-(hydroxy -2 butyl) amino - 3 propyl phosphonate de diéthyle 2g

$n^{19} = 1,4582$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3390$; $\nu_{P=O} = 1230$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3{}_{a}-CH_2{}_{b}-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2{}_{c} - CH_2{}_{d}-CH_2{}_{e} -N(CH_2{}_{f}-\underset{OH\ h}{\underset{|}{CH}}-CH_2{}_{g}-CH_3{}_{i})_2{}_{j}$

$6H_a + 4H_i + 6H_j$ massif centré sur 1,2 ; $4H_b$ à 4,09 (quintuplet) ; $2H_c + 2H_d$ massif centré sur 1,7 ; $2H_e + 4H_f$ massif centré sur 2,4 ; $2H_g$ massif centré sur 3,5 ; $2H_h$ à 4,38 (singulet).

bis-(hydroxy -2 phényl -2 éthyl) amino -3 propyl phosphonate de diéthyle 2h

$n^{18} = 1,5248$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3360$; $\nu_{P=O} = 1230$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3{}_{a}CH_2{}_{b}O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2{}_{c}-CH_2{}_{d}-CH_2{}_{e}-N\,(CH_2{}_{f} - \underset{OH\ h}{\underset{|}{CH}} - \emptyset_{i})_2$

$6H_a$ à 1,24 (triplet) ; $4H_b$ à 4,04 (multiplet) ; $2H_c + 2H_d$ à 1,7 (massif) ; $2H_e + 4H_f$ à 2,6 (massif) ; $2H_g$ à 3,5 (massif) ; $2H_h$ à 4,7 (massif) ; $10H_i$ à 7,2 (singulet large).

bis-(hydroxy -2 éthyl) amino -3 méthyl -2 propyl phosphonate de diéthyle 44a

$n^{20} = 1,4648$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3380$; $\nu_{P=O} = 1225$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3CH_2O)_2 \overset{\overset{O}{\|}}{P}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{e}{CH}}-CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2$

a b c d f g h i

$6H_a$ à 1,3 (triplet) ; $4H_b$ à 4,02 (quintuplet) ; $2H_c + H_e$ entre 1,5 et 2,3 (massif) ; $3H_d$ à 1,05 (doublet) ; $2H_f + 4H_g$ à 2,7 (massif) ; $4H_h$ à 3,55 (massif) ; 2Hi à 5,2 (massif).

bis-(hydroxy -2 propyl) amino -3 méthyl -2 propyl phosphonate de diéthyle 44b

$n^{20} = 1,4588$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3395$; $\nu_{P=O} = 1222$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{e}{CH}}-CH_2-N\ (CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{h}{CH}}-CH_3)_2$

a b c d f g i j

$6H_a$ à 1,3 (triplet) ; $4H_b$ à 4,1 (quintuplet) ; $2H_c + H_e$ entre 1,5 et 2,2 (massif) ; $3H_d + 6H_j$ à 1,05 (apparence de doublet) ; $2H_f + 4H_g$ à 2,35 (massif) ; $2H_h$ à 3,6 (massif) ; $2H_i$ à 4,3 (massif).

bis-(hydroxy -2 butyl) amino -3 méthyl -2 propyl phosphonate de diéthyle 44c

$n^{20} = 1,4580$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3400$; $\nu_{P=O} = 1227$

R.M.N. (CCl_4) $(CH_3CH_2O)_2 \overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{e}{CH}}-CH_2-N\ (CH_2-\underset{\underset{OHi}{|}}{CH}-CH_2-CH_3)_2$

a b c d f g h j k

$6H_a + 2H_c + H_e + 3H_d + 4H_j + 6H_k$ entre 0,7 et 1,45 (multiplet complexe) ; $2H_f + 4H_g$ à 2,3 (massif) ; $2H_h$ à 3,3 (massif) ; $4H_b$ à 4 (quintuplet) ; $2H_i$ à 4,4 (singulet).

bis-(hydroxy -2 phényl -2 éthyl) amino -3 méthyl -2 propyl phosphonate de diéthyle 44d

$n^{20} = 1,5206$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3360$; $\nu_{P=O} = 1224$

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3\underset{a}{CH_2}\underset{b}{O})_2\overset{O}{\overset{\|}{P}} - \underset{c}{CH_2} - \underset{d}{\underset{|}{CH}}\overset{e}{} - \underset{f}{CH_2} - \underset{g}{N}(CH_2\overset{OHi}{\overset{|}{\underset{h}{CH}}}\underset{j}{-\emptyset})$

$6H_a + 3H_d$ entre 0,8 et 1,45 (multiplet) ; $4H_b + 2H_h$ entre 3,2 et 4,3 (massif) ; $2H_c + H_e$ à 1,8 (massif) ; $2H_f + 4H_g$ entre 2,2 et 2,8 (massif) ; $2H_i$ à 4,65 (massif) ; $1OH_j$ à 7,22 (singulet large).

bis-(hydroxy -2 éthyl) amino - 3 méthyl-1 propyl phosphonate de diéthyle 45 a

$n^{20} = 1,4607$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3390$; $\nu_{P=O} = 1222$

R.M.N. (CCl_4) $(CH_3\underset{a}{CH_2}\underset{b}{O})_2\overset{O}{\overset{\|}{P}} - \underset{d}{\underset{|}{CH}}(\underset{c}{CH_3}) - \underset{e}{CH_2} - \underset{f}{CH_2} - \underset{g}{N}(\underset{h}{CH_2}\underset{i}{CH_2}OH)_2$

$6H_a$ à 1,32 (triplet) ; $4H_b$ à 4,08 (quintuplet) ; $3H_c$ à 0,98 (doublet) ; $H_d + 2H_e$ entre 1,5 et 2,1 (massif) ; $2H_f + 4H_g$ à 2,55 (massif) ; $4H_h$ à 3,51 (triplet) ; $2H_i$ à 4,47 (singulet).

bis-(hydroxy -2 propyl) amino -3 méthyl -1 propyl phosphonate de diéthyle 45b

F = 68°C

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3\underset{a}{CH_2}\underset{b}{O})_2\overset{O}{\overset{\|}{P}} - \underset{d}{\underset{|}{CH}}(\underset{c}{CH_3}) - \underset{e}{CH_2} - \underset{f}{CH_2} - \underset{g}{N}(CH_2\overset{OHi}{\overset{|}{\underset{h}{CH}}}\underset{j}{-CH_3})_2$

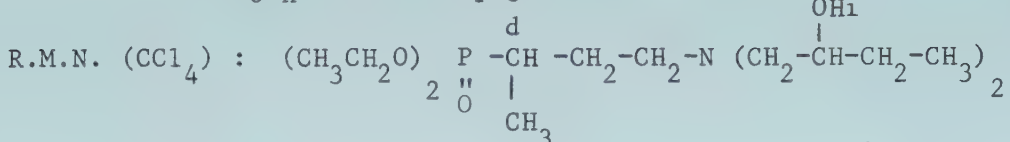
$6H_a$ à 1,36 (triplet) ; $4H_b$ à 4,1 (quintuplet) ; $3H_c + 6H_j$ à 1,1 (doublet) ; $H_d + 2H_e + 4H_f + 4H_g$ entre 1,6 et 3 (massif) ; $2H_h$ à 3,6 (massif) ; $2H_i$ à 4,9 (singulet).

bis-(hydroxy -2 butyl) amino -3 méthyl -1 propyl phosphonate de diéthyle 45c

$N^{18} = 1,4571$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{O-H} = 3400$; $\nu_{P=O} = 1221$

R.M.N. (CCl_4) :



$6H_a + 3H_c + 4H_j + 6H_k$ entre 0,8 et 1,5 (apparence de doublet + triplet) ; $4H_b$ à 4,1 (quintuplet) ; $H_d + 2H_e + 2H_f + 4H_g$ entre 1,6 et 2,9 (massif) ; $2H_h$ à 3,5 (massif) ; $2H_i$ à 4,32 (singulet).

CHAPITRE 2 :

POLYCONDENSATION ET ACTION IGNIFUGE DES DIOL-PHOSPHONATES

I - POLYCONDENSATION

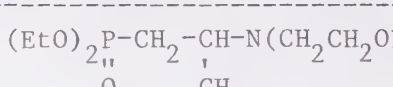
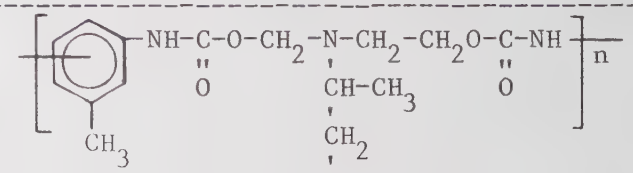
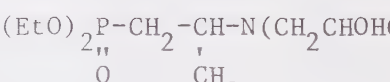
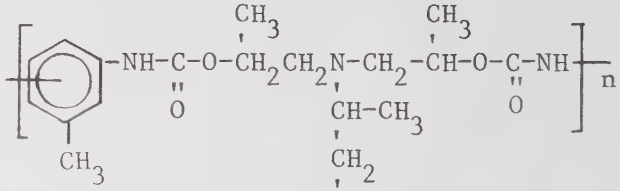
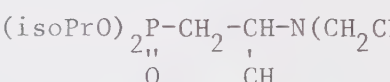
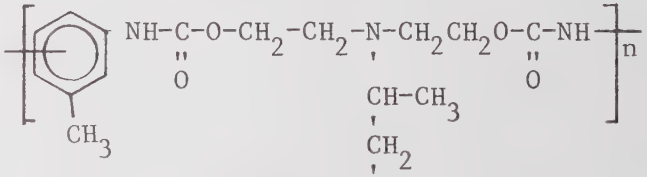
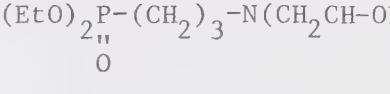
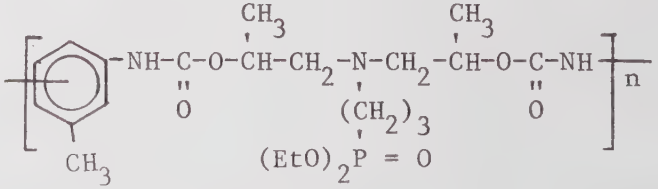
Nous avons signalé dans les généralités qu'il est difficile de prévoir l'aptitude d'une molécule à être un bon ignifuge du fait du double rôle de sa structure qui peut provoquer d'une part des perturbations des mécanismes de flamme par décomposition, avec génération d'espèces réactives,mais d'autre part des modifications des propriétés mécaniques du polymère.

Il était donc nécessaire de vérifier si les hypothèses qui nous avaient conduits à ces synthèses étaient justifiées par l'expérience.

Dans un premier temps, nous avons voulu contrôler que les diol-phosphonates, dont nous avons décrit la synthèse se prêtaient bien à la polycondensation avec des diisocyanates, dans les conditions habituelles de préparation des mousses de polyuréthannes (89, 90). Nous avons donc procédé à des réactions de polycondensation avec divers diisocyanates commerciaux, à savoir le toluène diisocyanate (T.D.I.) (en mélange d'isomères 2-4 (80 %) et 2-6 (20 %)), le diphényl méthane diisocyanate -4,4' (M.D.I.) et l'hexaméthylène diisocyanate (H.D.I.).

Les différentes mousses ont été préparées suivant le procédé dit "en une seule étape", qui consiste à faire réagir le diisocyanate sur le diol contenant les différents catalyseurs (amines tertiaires), les agents surfactants (alkyl silicones-polyoxyalkylènes "Silicone 9193" et agents porogènes (Fréon 11). Dans le cas des phosphonates dérivant de la diisopropanolamine, un catalyseur supplémentaire (dilaurate de dibutyl-étain) est nécessaire au démarrage de la réaction. On obtient des mousses rigides et friables dans le cas du T.D.I. et du M.D.I., alors que le H.D.I. permet d'obtenir des mousses plus souples et plus élastiques.

TABLEAU 1

Diol	N°	Polyuréthanne obtenu	$[\eta]$ (en dl/g)
	20a		0,104 (D.M.F.,30°C)
	20b		0,065 (T.H.F.,30°C)
	20c		0,185 (T.H.F.,30°C)
	2b		0,118 (T.H.F.,30°C)

Ces mousses sont insolubles dans l'eau ou l'acétone, légèrement solubles dans le tétrahydrofuranne (T.H.F.) et relativement solubles dans le chloroforme ou le diméthyl formamide (D.M.F.). Nous avons mis à profit ces solubilités pour enregistrer leurs spectres de R.M.N. dans le chloroforme deutérié et en déterminer quelques viscosités intrinsèques ($[\eta]$).

Le tableau 1 donne quelques exemples de polyuréthannes ainsi obtenus par polycondensation de diols avec le T.D.I.

L'examen des spectres I.R. montre que ces diols sont très réactifs, puisqu'on ne note, dans la région 2200-2300 cm^{-1}, aucune bande indiquant la présence d'isocyanate résiduel.

Nous pouvons également mentionner que ces diols polycondensent très bien avec les mêmes diisocyanates en solution, suivant les méthodes décrites dans le livre de MORGAN (91).

II - ACTION IGNIFUGEANTE

Dans un deuxième temps, nous avons testé, en collaboration avec les services de M. LECOLIER, au Centre de Recherches du Bouchet, l'aptitude de ces diols à entrer dans la formulation de mousses de polyuréthannes rigides, et leur apport en tant qu'ignifuges.

Nous avons pris pour composé modèle le diol 2a, que nous comparerons, dans chacun des tests normalisés réalisés, avec le Fyrol 6 (61).

$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)_2$ — 2a

$(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-N(CH_2CH_2OH)_2$ — 61

Chaque composé est introduit dans les composants d'un polyuréthanne expansé rigide préparé à partir des composés suivants :

- Alcool : "TP 440" (Triméthylol propane époxydé par de l'oxyde de propylène)
- Isocyanate : M.D.I. (Diphényl méthane diisocyanate-4,4').

- Agent d'expansion : Fréon 11
- Catalyseurs : Dilaurate de dibutylétain et N-méthyl morpholine.
- Surfactant : Silicone "Rhodorsil 9193".

La formulation est réalisée de façon à obtenir, pour la mousse de référence et pour les deux mousses ignifugées, des densités identiques. Les tests normalisés suivants ont été réalisés :

1 - Indice d'oxygène limite (norme A.S.T.M. 2863)

Ce test consiste à effectuer la combustion, en atmosphère à concentration définie et ajustable en oxygène, d'un échantillon de dimensions définies. On mesure la concentration minimale en oxygène nécessaire pour provoquer et entretenir la combustion. L'indice d'oxygène limite est donné par la réaction :

$$I.O.L. = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]}$$

$[O_2]$ et $[N_2]$ étant les concentrations en oxygène et azote.

Pour les mousses avec additif (phosphonate 2a ou Fyrol 6), cet I.O.L. varie bien sûr avec les proportions d'additif. Le tableau 1 donne quelques valeurs d'I.O.L. en fonction du pourcentage (en poids) de phosphore introduit dans la formulation.

	Référence	Fyrol 6				Phosphonate 2a			
%P	0	0,51	0,96	1,67	2,19	0,50	0,70	0,99	1,42
I.O.L	0,172	0,188	0,196	0,207	0,216	0,193	0,197	0,202	0,207

TABLEAU 1

Ce tableau indique donc un effet ignifugeant plus élevé du phosphonate 2a puisque, pour obtenir un I.O.L. de 0,207 par exemple, il faut introduite 1,42 % de phosphore dans le cas de ce composé contre 1,67 % pour le Fyrol 6.

2 - Résistance à la compression (Norme N.F.T. 56101)

Ce test consiste à soumettre un cube de mousse à une augmentation de pression entre deux plateaux et à déterminer le diagramme force-écrasement correspondant. On mesure la pression critique Pc, c'est à dire la valeur de la pression pour laquelle la déformation de l'échantillon devient irréversible, ceci bien sûr pour des mousses de densité définie et identique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2.

Mousse	Densité en g/l	Pression critique Pc (en bars)	Variation de Pc en % par rapport à la référence
Référence	35	2,2	-
	45	3,3	-
Fyrol 6	35	1,5	- 35
	45	2,0	- 37
Phosphonate 2a	35	2,2	0
	45	3,25	- 1,5

TABLEAU 2

Ce tableau montre donc clairement qu'à densité égale, les pressions critiques des mousses ignifugées par le phosphonate 2a sont pratiquement identiques à celles des mousses de référence, alors qu'elles diminuent considérablement pour celles ignifugées au Fyrol 6. *Le phosphonate 2a apporte donc très peu de perturbations dans les propriétés mécaniques d'un polyuréthanne expansé rigide.*

3 - Vieillissements

Deux types de vieillissements ont été effectués :

- Vieillissement en atmosphère humide : immersion dans l'eau à température ordinaire pendant 6 jours.

- Vieillissement en atmosphère sèche : Séjour à 140°C pendant 22 h.

Le test consiste à mesurer les pressions critiques avant et après vieillissement, ce qui donne le pourcentage de pertes de propriétés mécaniques, suivant la relation :

$$\% \text{ Pertes} = \frac{Pcv - Pci}{Pci} \times 100$$

Pcv = Pression critique de la mousse après vieillissement.

Pci = Pression critique avant vieillissement.

Ces variations de propriétés mécaniques sont données dans le tableau 3, pour des mousses de 45 g/l de densité.

	Pertes de propriétés mécaniques en %	
	Vieillissement humide	Vieillissement sec
Référence	+ 5	- 6
Fyrol 6	- 11	- 8
Phosphonate 2a	- 16	- 9

TABLEAU 3

Ces résultats doivent être rapprochés de ceux des tableaux 2 : pour le Fyrol 6, le vieillissement humide, par exemple entraîne une perte supplémentaire de 11 % des 37 % de variation déjà enregistrés par rapport à la mousse de référence, contre seulement 16 % des 1,5 % de perte dans le cas du phosphonate 2a.

La chute des propriétés mécaniques est plus sensible pour le vieillissement humide : ceci est vraisemblablement dû à l'hydrolyse partielle des groupements ester-phosphonates qui conduisent à des acides phosphoniques, capables à leur tour de catalyser de nouvelles

réactions d'hydrolyse. Il faut noter également qu'après vieillissement humide, la mousse non phosphorylée de référence présente des propriétés mécaniques meilleures : ceci peut provenir de l'excédent des fonctions isocyanate dans les formulations, qui entraînerait des réticulations par action de l'eau.

4 - Densité de fumée

Ce test consiste à déterminer l'atténuation d'un rayon lumineux traversant la fumée émise lors de la combustion d'un échantillon dans une chambre normalisée (ici la chambre N.B.S. -National Bureau of Standards-). On appelle Ds la densité optique spécifique de l'échantillon, ainsi définie :

$$Ds = \frac{V}{AL} \log \frac{I}{Io}$$

avec I = Intensité de la lumière transmise au maximum de dégagement de fumée

Io = Lumière transmise avant inflammation

V = volume de la chambre

A = Surface de l'échantillon émetteur

L = Trajet optique.

On obtient les résultats suivants (toujours pour des polyuréthannes ignifugés à 1 % de phosphore).

Référence	Fyrol 6	Phosphonate 2a
175	689	400

5 - Gaz dégagés

En même temps qu'on détermine la densité de fumée dans la chambre N.B.S., on mesure à l'aide de tubes de Draeger la quantité d'acide cyanhydrique et d'oxyde de carbone émis lors de la combustion.

Le tableau 4 montre que ces mesures sont également à l'avantage du phosphonate 2a.

Gaz émis (en ppm)	Référence	Fyrol 6	Phosphonate 2a
CO	1000	900	320
HCN	20	20	12

TABLEAU 4

En conclusion, tous ces résultats démontrent bien ce que nous avons mentionné en introduction, à savoir que la structure de l'ignifuge joue un rôle prépondérant dans la conservation des propriétés du polymère.

Ici, un simple allongement de la chaîne carbonée entre le phosphore et l'azote entraîne une nette amélioration des performances de l'ignifuge, particulièrement dans le domaine du vieillissement.

La synthèse et l'action ignifuge de ces diol-phosphonates ont donné lieu au dépôt d'un brevet (129), et une note préliminaire a été publiée (130).

PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales

- Les spectres I.R. ont été déterminés en dispersion à 1% dans KBr

- Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés en solution dans $CDCl_3$

- Les viscosités intrinsèques ($[\eta]$) ont été déterminées sur un viscosimètre "Visomatic" (Fica) équipé d'un tube d'Ubbelohde de 0,5 mm de diamètre, et sont dues à l'obligeance de MM LECOLIER et APERLO que nous remercions bien vivement.

Polycondensation des diol-phosphonates avec des diisocyanates

Procédé type

On refroidit légèrement 0,05 mole de diol-phosphonate 2 ou 20, contenant 0,1g de diazabicyclooctane, 0,2g de "Silicone 9193", environ 1,5g de Fréon 11. Dans le cas des phosphonates dérivant de la diisopropanolamine ou des polycondensations avec le H.D.I., on ajoute en plus 0,1g de dibutyl dilaurate d'étain.

On ajoute 0,05 mole de diisocyanate en agitant énergiquement. On laisse ensuite "monter" la mousse. Les temps de "crémage" sont de l'ordre de 5 à 10s.

Phosphonate 2b + T.D.I.

$[\eta]$ = 0,118 dl/g (T.H.F., 30°C)

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3270 ; $\nu_{C=O}$ = 1720 ; $\nu_{P=O}$ = 1225

R.M.N. : H benzéniques à 7,1 (multiplet) ; H en β du P (O) à 4 (massif) ; H en α du P(O) à 1,25 (massif).

Phosphonate 20a + T.D.I.

$[\eta]$ = 0,065 dl/g (T.H.F, 30°C)

I.R. (cm^{-1}) ν_{N-H} = 3280 ; $\nu_{C=O}$ = 1720 ; $\nu_{P=O}$ = 1228

R.M.N. : H benzéniques à 7,2 (multiplet) ; H en β du P(O) à 4,05 (quintuplet) ; H en α du P (O) à 1,25 (massif).

Phosphonate 20c + T.D.I.

$[\eta]$ = 0,185 dl/g (T.H.F., 30°C)

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3280 ; $\nu_{C=O}$ = 1720 ; $\nu_{P=O}$ = 1225

R.M.N. : H benzéniques à 7,1 (massif) ; H en β de P(O) à 4,7 (multiplet) ; H en α de P(O) à 1,3 (doublet).

Phosphonate 20a + H.D.I.

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3330 ; $\nu_{C=O}$ = 1705 ; $\nu_{P=O}$ = 1225

R.M.N. : H en β de P(O) à 4,1 (massif) ; H en α de N à 2,72 (massif)

Phosphonate 2a + H.D.I.

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3320 ; $\nu_{C=O}$ = 1705 ; $\nu_{P=O}$ = 1225

R.M.N. : H en β de P(O) à 4,04 (multiplet) ; H en α de N à 2,72 (massif) ; H en x de P (O) à 1,32 (massif).

Phosphonate 20a + M.D.I.

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{C=O}$ = 1720 ; $\nu_{P=O}$ =1225

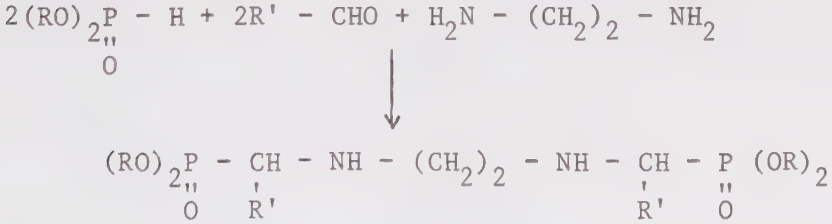
R.M.N. : H benzéniques à 7,05 (quadruplet) ; H en β de P(O) à 4 (multiplet) H en α de P(O) à 1,3 (triplet) ; H en α de N 2,7 (massif).

D E U X I E M E P A R T I E

CHAPITRE 1 : Obtention de diamine-phosphonates

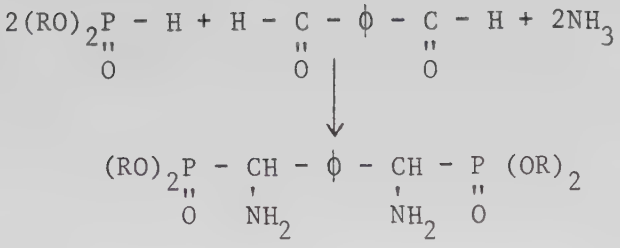
I - GENERALITES

Nous avons vu, dans la première partie de ce travail, l'importance des travaux concernant les diol-phosphonates. On rencontre, par contre, peu d'exemples de diamine-phosphonates dans la littérature. Pourtant, ces molécules semblent intéressantes pour l'obtention de différentes macromolécules (polyamides, polyurées, polyuréthannes...). Le plus souvent, les synthèses décrites font appel à des réactions bien connues pour l'accès aux amino-phosphonates simples. Ainsi, la réaction de Mannich, appliquée par FIELDS (38) aux phosphites, conduit à des diamine-diphosphonates en prenant pour amine une diamine primaire (94) (Réaction I).



- I -

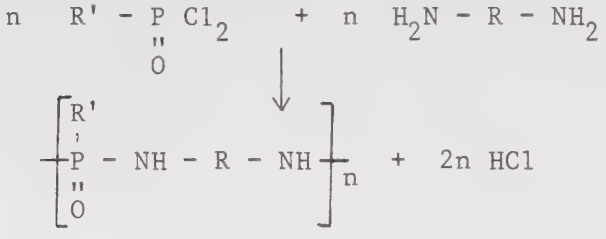
PUDOVIK et ESTAF'EV (37) obtiennent une diamine primaire par action d'un phosphite sur l'aldéhyde téréphtalique en présence d'ammoniac (Réaction II).



- II-

De telles diamines peuvent conduire, par réaction de polycondensation, à des macromolécules dans lesquelles l'atome de phosphore est branché latéralement sur celles-ci par une liaison P-C, qui est chimiquement la liaison la plus stable.

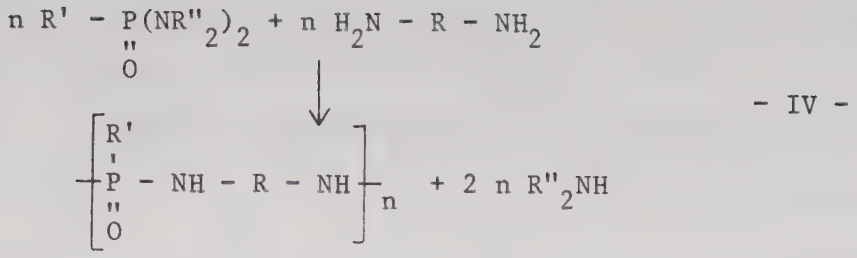
De nombreux travaux décrivent la synthèse et la polycondensation de dérivés dans lesquels le phosphore se trouve dans la chaîne principale. Il est ainsi possible de polycondenser une diamine avec des dichlorophosphonates (Réaction III).



- III -

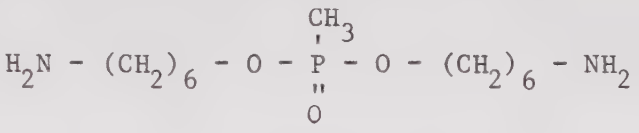
Ces composés sont préparés soit en solution (95, 96, 97), soit par méthode interfaciale (98, 99), avec, dans les deux cas, un léger excès de diamine, ce qui permet d'obtenir des polymères de masses comprises entre 1000 et 5000, terminés par des groupements amine, que l'on peut ensuite polycondenser avec des dichlorures d'acides, des bis-chloroformiates ou des diisocyanates, pour obtenir des polyamides, polyuréthannes ou polyurées, intéressants pour leurs propriétés ignifuges (96).

Le même genre de composés peut être obtenu à partir d'un phosphonamide et d'une diamine (100, 101) (Réaction IV).



- IV -

L'existence de liaisons P-N-C dans ces composés entraîne une instabilité à l'hydrolyse, ce qui a pour effet d'en abaisser notamment les propriétés mécaniques et d'en diminuer donc l'intérêt. La littérature fait également état d'un phosphonate comportant deux fonctions amine primaire, qui est polycondensé avec des dichlorures d'acides pour donner des polyamides phosphorés (102) :



Ici encore, la sensibilité à l'hydrolyse des liaisons P-O-C est un inconvénient.

Nous avons donc cherché à synthétiser des diamines phosphorées qui ne présenteraient pas cette instabilité provenant soit d'un possible "retro-Mannich" dans les premiers cas cités, soit de la rupture facile des liaisons P-N-C ou P-O-C dans les suivants. A cette fin, nous avons envisagé deux types de synthèses :

- Une première voie, que nous décrivons dans la partie II de ce chapitre, utilise l'action de diamines sur des phosphonates halogénés, saturés ou non.

- La deuxième, décrite dans la partie III, utilise la réduction catalytique de dinitriles originaux.

II - PREPARATION DE DIAMINO-DIPHOSPHONATES A PARTIR DE PHOSPHONATES HALOGENES

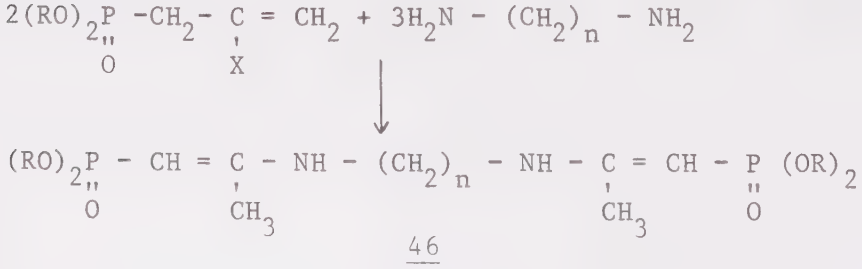
A - Action de diamines sur les phosphonates β-halogénés β-éthyléniques

Une première idée de synthèse consistait à appliquer les réactions décrites dans le chapitre 1 de la première partie, en remplaçant les diol-amines par des diamines primaires.

Dans un premier temps, nous avons essayé la condensation des phosphonates β-halogénés β-éthyléniques 17 qui, à priori, semblait plus simple à étudier que celle des phosphonates halogénés saturés 1. En effet, la diénamine obtenue dans le premier cas n'est pas susceptible d'entrer en réaction avec une nouvelle molécule de phosphonate 17, du fait de la désactivation du doublet de l'azote, dûe à la présence de la double liaison en α. (Voir Réaction I).

Nous avons utilisé pour accepteur d'hydracide la diamine elle-même. En effet, si l'on met en compétition l'hexaméthylène diamine et la triéthylamine, qui possèdent toutes deux un pK_A de 10,9 dans l'eau, c'est le chlorhydrate de l'hexaméthylène diamine que l'on obtient, et apparamment, le monochlorhydrate : son spectre de R.M.N., enregistré dans D_2O, fait apparaître 5 protons liés à l'azote, s'échangeant totalement avec l'eau lourde.

Ceci nous a donc amené à réaliser ces essais avec 2 moles de phosphonate 17 pour 3 de diamine. Dans ces conditions, on obtient, soit dans l'éther, soit dans le tétrahydrofuranne (T.H.F.), les diénamines 46, qui se présentent sous forme cristallisée (Réaction I).

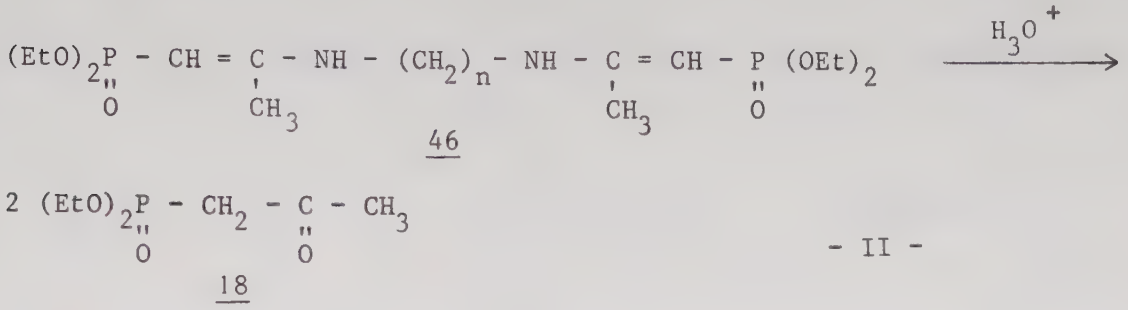


- I -

46

R = Alcoyle ; X = Cl ou Br ; n = 2, 3 ou 6

L'hydrolyse acide de ces diénamines conduit au β-cétophosphonate 18, ce qui constitue une première preuve de leur structure (Réaction II).



- II -

Cette structure est confirmée par l'examen de leurs spectres I.R., de R.M.N., et de masse :

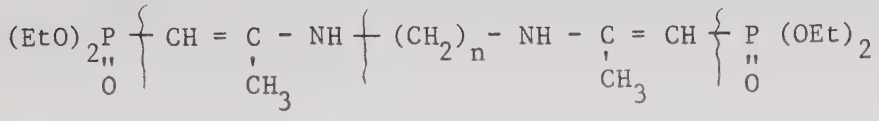
A l'état solide, on observe en I.R., entre 1500 et 1700 cm^{-1}, deux bandes intenses. La première, vers 1550-1560 cm^{-1}, peut être attribuée à la forme énamine (53) ; la deuxième, vers 1600-1610 cm^{-1}, à la forme imine, bien que cette fréquence soit légèrement abaissée par rapport aux valeurs mentionnées dans la littérature pour cette fonction (92).

Les spectres de R.M.N. dans le chloroforme deutérié confirment cet équilibre : on observe, pour les protons du méthyle porté par un carbone de la double liaison, deux signaux à 1,95 ppm (forme imine) et de 2,13 ppm (forme énamine). Ce dernier signal est légèrement dédoublé par couplage allylique avec le proton éthylénique (1,5 Hz).

Dans le méthanol, il semble que la forme énamine soit prédominante, puisqu'on n'observe pratiquement qu'un seul signal légèrement dédoublé vers 2,05 ppm pour ces protons méthyliques.

Les spectres de masse de ces composés 46 indiquent respectivement, pour n = 2,3 et 6, une masse moléculaire de 412, 426 et 468 correspondant aux masses moléculaires calculées et l'étude de la décomposition

des ions métastables fait apparaître principalement les coupures suivantes :



Ces diénamines ne se réduisent pas sur palladium à 10 % sur charbon, quelles que soient les conditions utilisées (de 25 à 100°C et de 20 à 100 bars de pression d'hydrogène). Par contre, elles sont très bien réduites sur oxyde de platine, mais nécessitent une pureté correcte des réactifs : les essais entrepris sur des lots non recristallisés n'ont donné qu'une réduction partielle.

Cette technique permet d'accéder aux diamino-diphosphonates 47, dont nous donnons quelques exemples dans le tableau 1;

X	Diamine	Procédé	Point de fusion diénamine 46	Diamino-diphosphonate obtenu	N°	Rendement %	n^t
Cl	$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	a	125°C	$\left[(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\|}}{CH}-NH-CH_2\right]_2$	47a	62	$n^{20} = 1,4550$
Cl	$H_2N-(CH_2)_3-NH_2$	a	146°C	$\left[(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\|}}{CH}-NH-CH_2\right]_2-(CH_2)$	47b	52	$n^{20} = 1,4561$
Br	$H_2N-(CH_2)_3-NH_2$	a		"		62	
Cl	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	a	116°C	$\left[(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\|}}{CH}-NH-CH_2\right]_2-(CH_2)_4$	47c	63	$n^{20} = 1,4580$
Br	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	b		"		86	

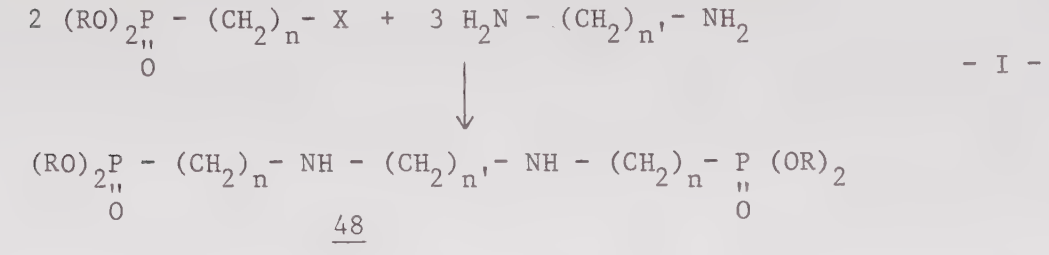
TABLEAU 1 : Action de diamines sur $(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2 - \overset{\overset{X}{|}}{C} = CH_2$

Procédé a : 16 h à 20°C dans l'éther

Procédé b : 4 h au reflux du T.H.F.

B - Action de diamines sur les phosphonates halogénés saturés

La condensation de diamines primaires sur les phosphonates halogénés saturés 1 semblait à priori poser plus de difficultés : les diamines secondaires obtenues dans un premier temps pouvant donner une nouvelle substitution nucléophile, on pouvait s'attendre à obtenir des composés plus lourds, à côté des diaminodiphosphonates attendus (Réaction I).



- I -

48

n = 2 ou 3 ; n' = 2, 3, 6, 8 ; R = Alcoyle.

En fait, si l'on porte 4 h au reflux du T.H.F. un mélange de phosphonate halogéné 1 et d'hexaméthylène diamine, dans la proportion 2 : 3, le spectre de R.M.N. du produit réactionnel présente les signaux suivants :

- 1 Quintuplet centré sur 4 ppm (8 H) attribuable aux protons des groupements $-CH_2O-$
- 1 Triplet centré sur 2,5 ppm (8 H) attribuable aux protons des groupements $-CH_2-N-$
- 1 Massif entre 1 et 2 ppm (30 H) attribuable à l'ensemble des protons aliphatiques et aux deux protons liés à l'azote.

L'interprétation des spectres de R.M.N. des composés obtenus en utilisant les diamines en C_2, C_3, et C_8 permet de conclure à la même structure 48.

Pour les composés où n = 3, nous n'avons noté aucun signal attribuable à des protons éthyléniques indiquant la présence de phosphonate d'allyle qui aurait pu être formé par une réaction d'élimination.

Par contre, pour n = 2, on obtient, dans le cas du phosphonate 1 et de l'hexaméthylène diamine par exemple, 10 % de vinyl phosphonate

de diéthyle 49, à côté de 87 % du diphosphonate attendu (Réaction II).

$$2\ (EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - (CH_2)_2 - Br \ +\ 3\ H_2N - (CH_2)_6 - NH_2$$

1

- II -

$$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - (CH_2)_2 - NH - (CH_2)_6 - NH - (CH_2)_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{P}(OEt)_2 \ +\ (EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH = CH_2$$

48a — 49 (10 %)

Ce dernier résultat n'a rien de surprenant, puisque l'une des méthodes de préparation du phosphonate vinylique 49 décrite dans la littérature (103) est la débromhydratation du phosphonate 1 par la potasse éthanolique ou la triéthylamine.

Le tableau 2 donne quelques exemples de diamino-diphosphonates obtenus à partir des dérivés halogénés 1.

Ce tableau fait apparaître que le rendement en diamino-diphosphonate croît quand on passe de la diamine en C_2 à la diamine en C_8, c'est à dire en fait avec le pK_A de la diamine primaire mise en jeu, puisque les pK_1 et pK_2 de l'éthylène diamine sont de 9,9 et de 6,8 dans l'eau, contre 10,9 et 9,8 pour l'hexaméthylène diamine (104).

C - Action de diamines sur les phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés

Nous avons vu dans le chapitre 1 de la première partie que l'action de la diéthanolamine sur les phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés 4 conduit à un mélange d'amine éthylénique 8 et d'énamine 9 (Réaction I).

$$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2 - CH = CH - Cl \ +\ HNR_2$$

4

- I -

$$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH = CH - CH_2 - NR_2 \ +\ (EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - CH_2 - CH = CH - NR_2$$

8 — 9

$R = CH_2CH_2\text{-}OH$

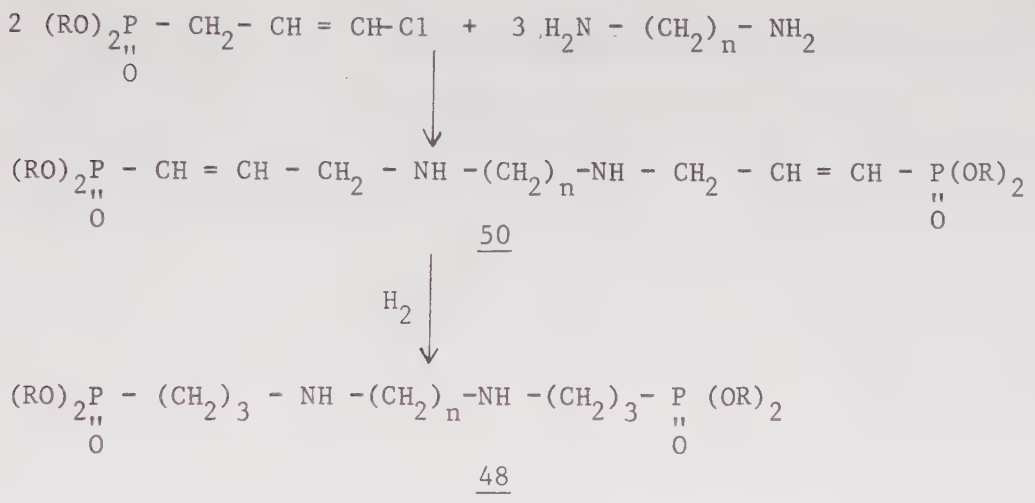
Phosphonate halogéné	Diamine $H_2N-(CH_2)_{n'}-NH_2$	Diamino-diphosphonate obtenu	N°	Rendement %	n^t
$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_2Br$	n' = 6	$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_2-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OEt)_2$	48a	87 *	
$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_3Br$	n' = 2	$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OEt)_2$	48b	67	$n^{19} = 1,4632$
"	n' = 3	$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OEt)_2$	48c	86	$n^{20} = 1,4609$
"	n' = 6	$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OEt)_2$	48d	92,5	$n^{20} = 1,4637$
"	n' = 8	$(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_8-NH-(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OEt)_2$	48e	94,5	$n^{21} = 1,4630$
$(isoPrO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_3-Br$	n' = 6	$(isoPrO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(isoPr)_2$	48f	91	$n^{19} = 1,4565$

TABLEAU 2

* + 10 % $(EtO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-CH = CH_2$

LAVIELLE, STURTZ et NORMANT (49) avaient montré auparavant que les amines secondaires donnaient plutôt les amines éthyléniques, contrairement aux alcoolates ou aux thiolates, qui permettaient d'obtenir les éthers ou thio-éthers d'énols.

Si l'on applique la synthèse de ces auteurs au cas des diamines primaires en solution dans le même solvant (T. H. F.), les spectres de R. M. N. des composés isolés montrent qu'on obtient également la forme amine éthylénique plutôt qu'énamine (cf. partie expérimentale) (Réaction II).



Contrairement aux produits de condensation des phosphonates β-halogénés 17, ces diamines 50 sont liquides, et sont réduites très facilement sur palladium à 10 % sur charbon, sans purification particulière.

Les diamino-diphosphonates préparés par cette méthode ont les mêmes caractéristiques physiques et spectrales que ceux obtenus à partir des phosphonates halogénés saturés.

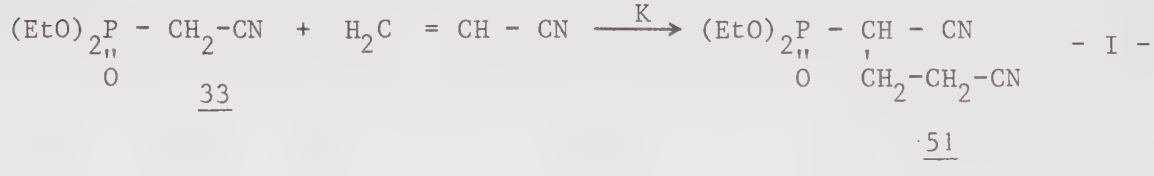
III - PREPARATION DE DIAMINE -PHOSPHONATES PAR REDUCTION DE DINITRILES

Au chapitre I de la première partie, nous avons vu que les nitriles phosphonates permettent d'accéder facilement aux amines primaires correspondantes. La réduction de dinitriles phosphonates pouvait apparaître comme une méthode intéressante pour obtenir des phosphonates comportant deux fonctions amine primaire.

A cette fin, nous avons envisagé différentes synthèses de dinitriles phosphonates.

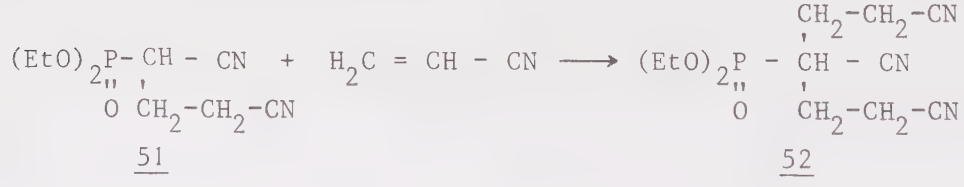
A - Synthèse de dinitriles phosphonates

Quelques modes d'accès sont répertoriés dans la littérature. C'est ainsi que FISZER et MICHALSKI (105) décrivent l'addition de Michael du cyanométhyl phosphonate 33 sur l'acrylonitrile, en présence de potassium (Réaction I).



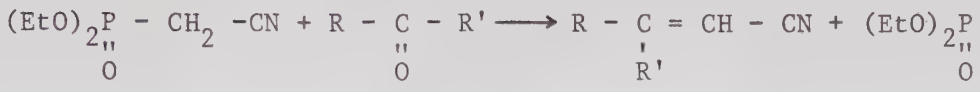
- I -

Nous avons repris cette synthèse, et isolé en fait un mélange de dinitrile 51 et de trinitrile 52 provenant d'une deuxième addition de Michael du composé 51 sur l'acrylonitrile (Réaction II), et, de ce fait, abandonné cette voie.



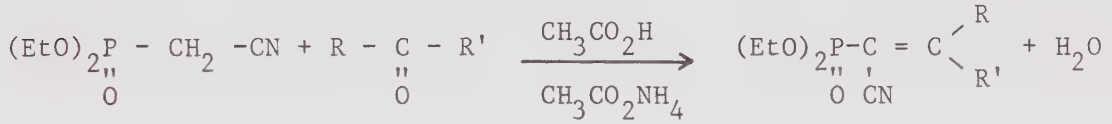
A partir de ce même cyanométhyl phosphonate 33, une deuxième voie pouvait être envisagée, qui consistait à l'engager dans une réaction de Knovoenagel avec un dialdéhyde.

On sait qu'en milieu aprotique et en présence de base forte (hydrure ou amidure de sodium), on observe, par condensation du cyanométhyl phosphonate 33 sur les aldéhydes ou les cétones, la formation d'acrylonitriles avec élimination d'un anion phosphate, selon la réaction de WITTIG-HORNER (107, 108, 109) (Réaction III).



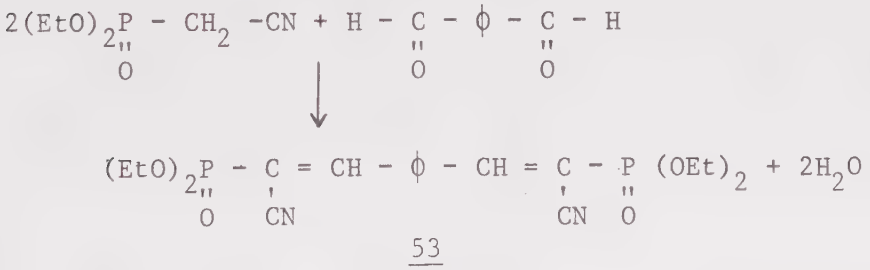
- III -

DANION et CARRIE (110), en utilisant les techniques décrites par COPE et coll (111), ont montré qu'il était cependant possible d'obtenir des α cyanovinyl phosphonates dans certaines conditions opératoires (Réaction IV).



- IV -

Appliquée au cas de l'aldéhyde téréphtalique, cette réaction nous a permis d'obtenir environ 30 % de dinitrile diphosphonate 53 (Réaction V).

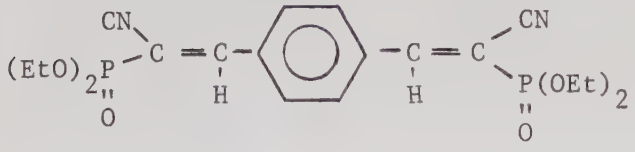


- V -

53

La structure de ce dinitrile 53 est aisément mise en évidence par son spectre de R.M.N. (cf. partie expérimentale). Le couplage phosphore-proton vinylique observé est de 21 Hz, ce qui est en accord avec les résultats de ces auteurs (110), et permet d'attribuer au dinitrile 53 la configuration E, de la même façon que

dans le cas de la condensation des aldéhydes simples.



Les quelques essais d'hydrogénation effectués sur nickel de Raney nous ont conduit à des mélanges complexes de produits cristallisés difficiles à purifier, et présentant des spectres de R.M.N. très mal résolus. En outre, les essais d'amélioration du rendement en dinitrile par variation de la nature et de la quantité des catalyseurs ne nous ont pas permis de dépasser 30 %. Ces échecs, joints au fait que nous n'avons trouvé aucune méthode convenable de purification de ce dinitrile nous ont conduits à abandonner également cette voie.

Il nous est apparu intéressant de chercher à phosphoryler le dicyano-1,4 butène-2, de façon à obtenir par réduction un phosphonate dérivant de l'hexaméthylène diamine.

On sait que l'hexaméthylène diamine est l'une des matières de base dans la fabrication du nylon 6-6 ou 6-10. L'un des procédés utilisés (112) pour sa préparation consiste en une chloration du butadiène en dichloro-1,4 butène-2, qui conduit au dicyano-1,4 butène-2 (54) par action de cyanure de sodium. La réduction de ce dinitrile 54 permet d'accéder à l'hexaméthylène diamine (Réaction VI).

$$H_2C = CH - CH = CH_2 \xrightarrow{Cl_2} Cl - CH_2 - CH = CH - CH_2 - Cl$$

$$\xrightarrow{NaCN} \underset{54}{NC - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CN} \xrightarrow{H_2} H_2H - (CH_2)_6 - NH_2 \qquad \text{- VI -}$$

Nous avons mentionné dans la première partie les travaux de PUDOVIK (106) sur l'obtention de β-cyanophosphonates 34 par action d'un phosphite de dialcoyle sur un nitrile α,β-insaturé (Réaction VII).

$$(RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - H + R_1 - CH = \underset{R_2}{C} - CN \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - \underset{R_1}{CH} - \underset{R_2}{CH} - CN \qquad \text{- VII -}$$

R, R_1, R_2 = Alcoyle

34

Cette réaction, catalysée par les alcoolates, est également possible avec le cyanure d'allyle 55, bien que non conjugué. PUDOVIK suppose que l'alcoolate provoque une prototropie en crotononitrile 56, sur lequel s'additionne ensuite le phosphite, puisque ces deux nitriles 55 et 56 conduisent au même cyanophosphonate 34d (Réaction VIII).

$$H_2C = CH - CH_2 - CN \xrightarrow{RO^-} CH_3 - CH = CH - CN \qquad \text{- VIII -}$$

55 56

$$\xrightarrow[(RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - H]{} (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P} - \underset{CH_3}{CH} - CH_2 - CN$$

34d

Il nous a paru possible de mener simultanément ces deux réactions en partant du dicyano-1,4 butène-2 (54) : en fait, l'addition d'alcoolate à une solution éthanolique du dinitrile 54 et de diéthyle phosphite laisse ces composés inchangés.

Cet échec nous a incités à utiliser plutôt l'isomère conjugué du nitrile 54 : le dicyano-1,4 butène-1 (57). La littérature mentionne en effet de nombreuses méthodes d'isomérisation de 54 en 57 (Réaction IX).

$$NC - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CN \longrightarrow NC - (CH_2)_2 - CH = CH - CN \qquad \text{- IX -}$$

54 57

Différents agents provoquent cette prototropie : la collidine (113), la pipéridine (114), différents métaux (Cu, Co, Cr, Ni...) (115), des résines du type duolite A.40 (116), l'alumine en phase liquide (117) ou en phase vapeur (118).

Parmi ces différentes méthodes, nous avons obtenu les meilleurs résultats avec la collidine, alors que le cuivre ou le cobalt en poudre du commerce nous ont donné des résultats négatifs. La résine Duolite A.40 n'étant plus commercialisée, nous avons essayé d'autres types de résines ammonium quaternaire : les Duolite A.102 et A.162. Elles sont inopérantes mais permettent de purifier efficacement le dicyano-1,4 butène 54 du commerce, qui contient des traces de sels cuivriques, catalyseurs de l'action du cyanure de sodium sur le dichloro-1,4 butène-2. L'isomération par la collidine de ce dinitrile 54 purifié permet d'obtenir 90 % de dicyano-1,4 butène-1 (57), en mélange d'isomères Z + E.

L'action des phosphites de dialcoyle sur ce dinitrile 57, en présence de quantité catalytique d'un alcoolate de sodium, permet d'obtenir les phosphonates 58 dérivant de l'adiponitrile (Réaction X).

57 58 - X -

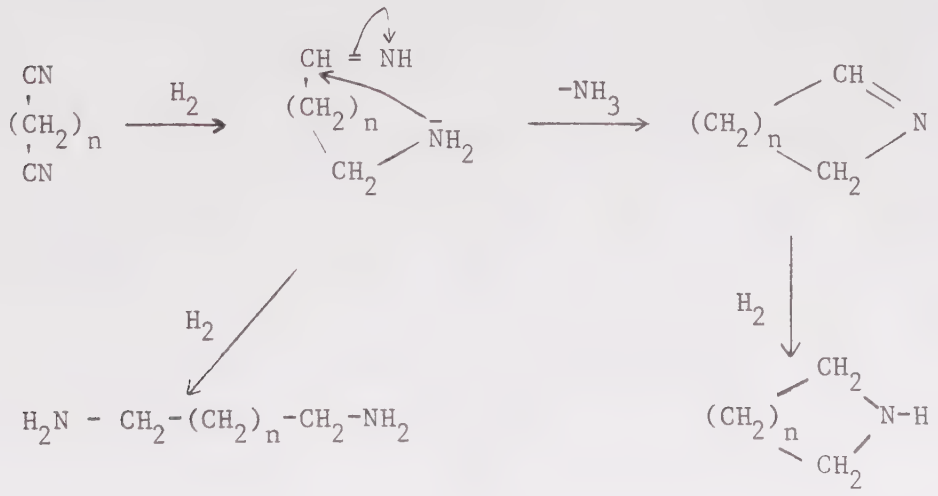
Le tableau 1 donne quelques exemples de dinitriles obtenus par cette méthode.

R	N°	Rendement %	Eb/mm Hg	n^t
CH_3	58a	77	172/0,02	$n^{17} = 1,4638$
C_2H_5	58b	72	172/0,01	$n^{17} = 1,4571$
iso C_3H_7	58c	40	172/0,01	$n^{17} = 1,4520$

TABLEAU 1 : Préparation des phosphonates 58

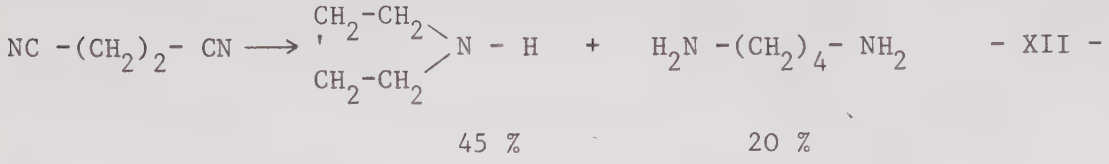
B - Réduction des dinitriles

Nous avons vu, dans le chapitre 1 de la première partie, que la principale difficulté posée par la réduction des nitriles en amine primaire est la formation d'amine secondaire, par action intermoléculaire d'une molécule d'amine primaire sur l'imine, intermédiaire de réduction du nitrile. Dans le cas des dinitriles, cette attaque peut se produire de façon intramoléculaire, et l'on obtient d'autant plus d'amine secondaire cyclique que ce cycle sera stable (119) (Réaction XI).



L'utilisation d'un milieu réactionnel saturé d'ammoniac permet en général de diminuer la formation d'amine secondaire, sans atteindre cependant le degré de sélectivité des mononitriles.

Ainsi, par exemple, l'hydrogénation du succinonitrile dans l'ammoniac liquide sur nickel de Raney donne 45 % de pyrrolidine et 20 % de tetraméthylène diamine (120) (Réaction XII).



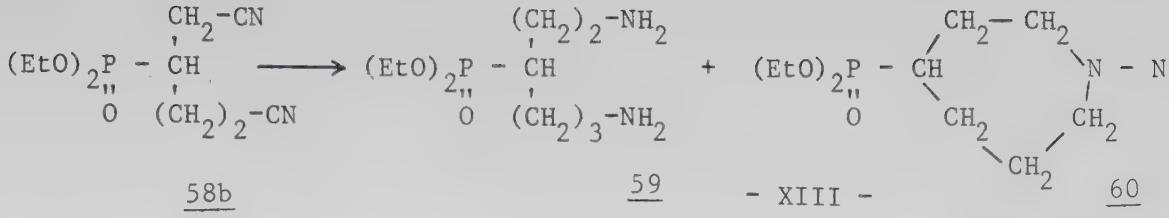
- XII -

Sans ammoniac, FREIDLIN et SLADKOVA obtiennent 70 % de pyrrolidine et 5 % de tétraméthylène diamine (121).

La réduction du glutaronitrile sur cobalt de Raney dans l'ammoniac donne 35 % de pipéridine et 55 % de pentaméthylène diamine (122). Le cas du nitrile adipique a bien sûr donné lieu à de nombreuses études. Les meilleurs rendements en hexaméthylène diamine sont obtenus, en présence d'ammoniac, sur cobalt de Raney (94 %) (122, 123), ou sur borure de cobalt (90-94 %) (124).

Un autre moyen d'éviter la formation d'amine secondaire est de bloquer l'amine primaire au fur et à mesure de son apparition. Ainsi, l'hydrogénation de l'adiponitrile en milieu anhydride acétique sur nickel de Raney et en présence d'acétate de sodium donne quantitativement l'hexaméthylène diamine diacétylée (125). L'utilisation d'oxyde de platine en milieu éthanol chlorhydrique a permis à HARLEY - MASON et JACKSON (126) d'obtenir des rendements quantitatifs en diamine, à partir de succinonitriles substitués.

Sur le dinitrile 58b, nous avons essayé différents modes d'hydrogénation et effectué sur chaque essai un titrage amine primaire - amine secondaire selon la méthode de SIGGIA et coll. déjà citée (80) (Réaction XIII).



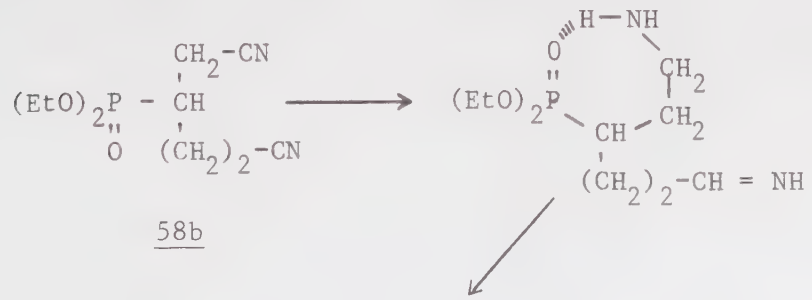
58b 59 - XIII - 60

Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

On voit donc qu'en solution saturée d'ammoniac, le meilleur rendement est obtenu par le cobalt en milieu dioxanne. Dans leur revue sur l'hydrogénation des dinitriles, FREIDLIN et SLADKOVA (127) signalent que, dans les meilleures conditions, le pourcentage d'amine secondaire est d'au moins 5 % pour la réduction de l'adiponitrile par ces méthodes (excepté l'oxyde de platine en milieu chlorhydrique).

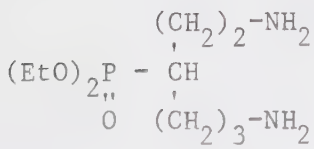
Comme dans le cas des amino-phosphonates 28 et 38, décrits dans la 1ère partie, on note en I.R., pour la fonction amine, deux bandes à 3370 et 3300 cm^{-1} dont la fréquence ne change pas par dilution de 10^{-1} M à 10^{-3}M dans le tétrachlorure de carbone, ce qui indique l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, probablement avec le phosphoryle d'une part et les oxygènes des groupements éthoxy d'autre part.

Ceci pourrait expliquer les bons résultats de l'hydrogénation du dinitrile 58b, *obtenus sans mise au point des conditions optimales de température et de pression* : la chélation d'une première fonction amine formée imposerait à la molécule une conformation défavorisant la cyclisation par addition nucléophile sur l'imine (Réaction XIV).



58b

- XIV -



59

Solvant	Catalyseur	Temps d'hydrogénation	Température	Pression H_2	% Amine secondaire 60
EtOH saturé NH_3	Ni Raney W-2	2 h	90°C	80 bars	60
EtOH saturé NH_3	Ni Raney W-2	2 h	110°C	95 bars	47
EtOH saturé NH_3	Co Raney W-2	2 h	110°C	95 bars	10
Dioxanne Saturé NH_3	Co Raney W-2	2 h	110°C	95 bars	4,5
EtOH + 5 % HCl Conc	Pt O_2	16 h	25°C	70 bars	∿ 1

TABLEAU 2 : Réduction du dinitrile 58b

PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales

Pour les composés cristallisés, les spectres I.R. ont été déterminés sur des échantillons en dispersion à 1% dans KBr.

Appareillage I.R., R.M.N. et C.P.V. : Voir indications générales dans la partie expérimentale du chapitre 1, première partie.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN MAT 311.

Chapitre I/II

Action des diamines sur les phosphonates β-éthyléniques β-halogénés 17

a) A 0,15mole de diamine en solution éthérée (150 ml), on ajoute 0,1 mole de phosphonate halogéné 17 et laisse 16 h sous agitation à 25°C.

b) A 0,15 mole de diamine en solution dans le T.H.F. (80 ml), on ajoute 0,1 mole de phosphonate halogéné 17 et porte au reflux 4 h dans le cas du phosphonate bromé, 6 h dans le cas du chloré.

Après filtration du précité, on chasse le solvant et reprend à l'eau et au chloroforme. La phase organique est séchée sur $Na_2 SO_4$, puis le solvant éliminé sous pression réduite. Le résidu cristallise par trituration. On recristallise dans $CH_3 CN$.

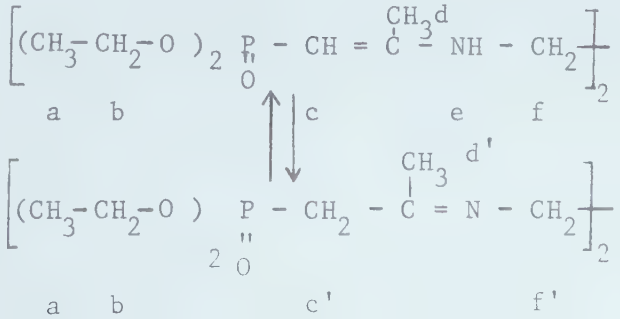
N, N' - bis[(phosphonate de diéthyle) -1 propényl -2] diamino -1,2 éthane 46a

Rendement : 62% (procédé a, X = Cl)

F = 125°C (CH_3CN)

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{N-H} = 3245$; $\nu_{C=N} = 1600$; $\nu_{C=C-N} = 1555$; $\nu_{P=O} = 1210$

R.M.N. ($CDCl_3$) :



$12H_a$ à 1,3 (triplet)

$8H_b$ à 4 (quintuplet)

H_c à 5 et 5,8 (massifs)

$6H$ { H_d à 2,14 (doublet, J_{Hc-Hd} = 1,5 Hz)
$H_{d'}$ à 1,97 (singulet)

$H_{c'}$ + H_e + 4 (H_f + $H_{f'}$) entre 2,7 et 3,6 (massif)

Dans CD_3OD :

$12H_a$ à 1,28 (triplet)

$8H_b$ à 4 (quintuplet)

$6H_d$ à 2,06 (singulet légèrement dédoublé)

$2H_c$ + $2H_e$ à 4,72 (singulet, échange avec CD_3OD)

$4H_f$ à 3,2 (singulet)

Spectre de masse :

m/e	412	275	219	206	194	178	150	82
abondance relative	9	26	73	100	36	36	33	54

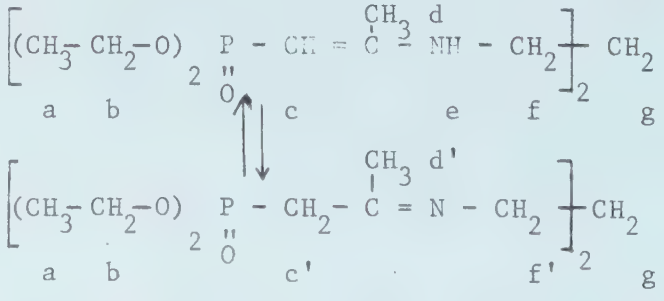
- N, N' - bis [(phosphonate de diéthyle) - 1 propényl - 2] diamino - 1,3 propane 46b

Rendement : 52% (procédé a, X = Cl)
62% (procédé a, X = Br)

F = 146°C (CH_3CN)

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3250 ; $\nu_{C=N}$ = 1600 ; $\nu_{C=C-N}$ = 1550 ; $\nu_{P=O}$ = 1210

R.M.N. ($CDCl_3$) :



$12H_a$ à 1,3 (triplet)
$8H_b$ à 4 (quintuplet)
H_c à 5 et 5,4 (massifs)
$6H$ { H_d à 2,12 (singulet légèrement dédoublé)
$H_{d'}$ à 1,93 (singulet)
$H_{c'} + H_e + 4\ (H_{f'} + H_f)$ entre 2,7 et 3,6 (massif)
$2H_g$ à 1,8 (massif)

Dans $CD_3\ OD$

$12H_a$ à 1,3 (triplet)
$8H_b$ à 4 (quintuplet)
$6H_d$ à 2,08 (doublet $J_{Hc-Hd} = 1,5\ H_z$)
$4H_f$ à 3,07 (triplet)
$2H_c + 2H_e$ à 4,72 (singulet, échange avec $CD_3\ OD$)
$2H_g$ à 1,85 (massif)

Spectre de masse

m/e	426	381	289	247	234	220	207	178	174	96
Abondance relative	12	6	3	7	11	100	89	24	12	37

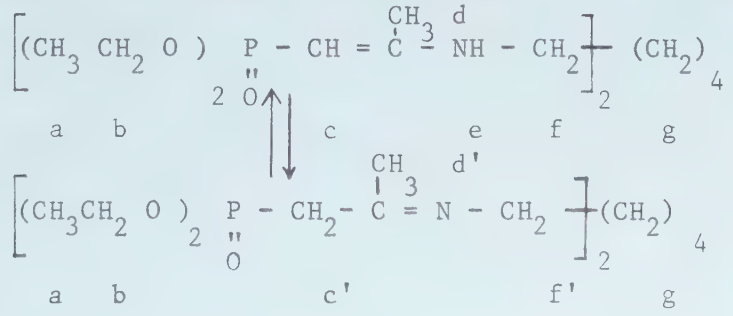
- N, N'- bis [(phosphonate de diéthyle) - 1 propènyl - 2] diamino -1,6 hexane 46c

Rendement : 63% (procédé a, X = Cl)
86% (procédé b, X = Br)

F = 116°C ($CH_3\ CN$)

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{N-H} = 3250$; $\nu_{C=N} = 1590$; $\nu_{C=C-N} = 1550$; $\nu_{P=O} = 1205$

R.M.N. ($CDCl_3$)



$12H_a$ + $8H_g$ entre 1,1 et 1,8 (massif à apparence de triplet)
$8H_b$ à 4 (quintuplet)
H_c vers 5,5 (massif)

6H { H_d à 2,15 (doublet, J_{Hc-Hd} = 1,5 H_z)
{ $H_{d'}$ à 1,95 (singulet)

$H_{c'}$ + H_e + $4(H_f+H_{f'})$ entre 2,7 et 3,7 (massif)

Dans CD_3 OD :

$12H_a$ + $8H_g$ entre 1,1 et 1,8 (massif à apparence de triplet)
$8H_b$ à 4 (quintuplet)
$6H_d$ à 2,05 (doublet)
$4H_f$ à 3 (massif à apparence de triplet)
$2H_c$ + $2H_e$ à 4,72 (singulet, échange avec CD_3 OD)

Spectre de masse :

L'étude de la décomposition des ions métastables donne les filiations suivantes (les ions les plus abondants sont soulignés) :

468 → 331, 275
423 → 395
359 → 274,251
331 → 274,234,223,138
276 → 248, 230, 228
275 → 247, 227, 194, 138, 124, 98, 96
274 → 246, 228, 226, 194
262 → 234, 216
234 → 206, 194, 188
220 → 206, 202, 192, 174, 138
194 → 166

Hydrogénation catalytique des diénamine-diphosphonates

On charge un autoclave de 500 ml avec 15g de diénamine-diphosphonate 46, 400 mg de PtO_2, 80 ml d'éthanol, et porte à 80°C sous agitation et 100 bars de pression d'hydrogène pendant 14h. Après filtration du catalyseur, le solvant est évaporé sous pression réduite ; le diamino-diphosphonate 47 est obtenu quantitativement.

-N, N'-bis [(phosphonate de diéthyle) - 1 propyl -2]diamino-1,2 éthane 47a

n^{20} = 1,4550

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3300 et 3400 ; $\nu_{P=O}$ = 1234

R.M.N. (CCl_4) : $\left[(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - \overset{CH_3\ e}{\overset{|}{CH}} - NH - CH_2\right]_2$

a b c d f g

$12H_a$ + $6H_e$ à 1,3 (multiplet) ; $8H_b$ à 4 (quintuplet) ; $4H_c$ entre 1,5 et 2 (massif) ; $2H_d$ + $4H_g$ + $2H_f$ entre 2,4 et 3,1 (massif).

-N, N'-bis [(phosphonate de diéthyle) - 1 propyl-2] diamino-1,3 propane 47b

n^{20} = 1,4561

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3300 et 3400 ; $\nu_{P=O}$ = 1235

R.M.N. $\left[(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - \overset{CH_3\ e}{\overset{|}{CH}} - NH - CH_2\right]_2 CH_2$

a b c d f g h

$12H_a$ + $6H_e$ à 1,3 (multiplet) ; $8H_b$ à 4 (quintuplet) ; $4H_c$ + $2H_h$ entre 1,5 et 2,1 (massif) ; $2H_d$ + $2H_f$ + $4H_g$ entre 2,4 et 3,1 (massif).

-N, N' - bis [(phosphonate de diéthyle) -1 propyl - 2] diamino-1,6 hexane 47c

n^{20} = 1,4580

I.R. (cm^{-1}) : ν_{N-H} = 3300 et 3400 ; $\nu_{P=O}$ = 1238

R.M.N. (CCl_4) : $\left[(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - \overset{CH_3 e}{\overset{|}{CH}} - NH - CH_2\right]_2 (CH_2)_4$

a b c d f g h

$12H_a$ + $6H_h$ + $6H_e$ entre 1 et 1,7 (multiplet) ; $8H_b$ à 4,08 (quintuplet); $4H_c$ + $2H_d$ + $2H_f$ + $4H_g$ entre 1,8 et 3 (massif complexe).

Action de diamines sur les phosphonates halogénés aliphatiques

Procédé général :

A 0,15 mole de diamine en solution dans 80 ml de T.H.F. anhydre, on ajoute goutte à goutte 0,1 mole de phosphonate bromé 1 . Un précité blanc apparaît après quelques minutes d'agitation. On porte au reflux 3 à 4 h, refroidit,filtre le bromhydrate, chasse le T.H.F. sous pression réduite, reprend à l'eau et au chloroforme. On extrait à pH = 1 le phosphonate de départ résiduel, puis à pH = 10 le diamino-diphosphonate 48 .

-N,N'-bis[(phosphonate de diéthyle)-1 propyl-3]diamino-1,2 éthane 48b

Rendement : 67%

$n^{19} = 1,4632$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{N-H} = 3300$; $\nu_{P=O} = 1238$

R.M.N. (CCl_4) : $\left[(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2\right]_2$

a b c d e f g

$12H_a + 4H_c + 4H_d + 2H_f$ entre 1,15 et 2 (triplet + massif) ; $4H_e + 4H_g$ à 2,6 (apparence de triplet) ; $8H_b$ à 4 (quintuplet).

-N,N'-bis[(phosphonate de diéthyle)-1 propyl -3]diamino-1,3 propane 48c

Rendement : 86%

$n^{20} = 1,4609$

I.R. (cm^{-1}) = $\nu_{N-H} = 3300$; $\nu_{P=O} = 1240$

R.M.N. (CCl_4) : $\left[(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2\right]_2 - CH_2$

a b c d e f g h

$12H_a + 4H_c + 4H_d + 2H_f$ entre 1,1 et 2 (triplet + massif) ; $4H_e + 4H_g$ à 2,6 (apparence de triplet) ; $8H_b$ à 4 (quintuplet).

-N, N' - bis [(phosphonate de diéthyle) -1 propyl -3] diamino -1,6 hexane 48d

Rendement : 92,5%

$n^{20} = 1,4637$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{N-H} = 3300$; $\nu_{P=O} = 1240$

R.M.N. (CCl_4) : $\left[(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2\right]_2 (CH_2)_4$

a b c d e f g h

$12H_a + 8H_h + 4H_c + 4H_d + 2H_f$ entre 1,1 et 2 (massif complexe) ; $4H_e + 4H_g$ à 2,6 (massif) ; $8H_b$ à 4 (quintuplet).

-N, N' - bis [(phosphonate de diéthyle) -1 propyl -3] diamino -1,8 octane 48c

Rendement : 94,5%

$n^{21} = 1,4630$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{N-H} = 3296$; $\nu_{P=O} = 1238$

R.M.N. (CCl_4) : $\left[(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2\right]_2 (CH_2)_6$

a b c d e f g h

$12H_a + 4H_c + 4H_d + 2H_f + 12H_h$ entre 1 et 2 (multiplet) ; $4H_e + 4H_g$ à 2,5 (massif) ; $8\ H_b$ à 4 (quintuplet).

-N, N' - bis [(phosphonate de diisopropyle) -1 propyl -3] diamino -1,6 hexane 48f

Rendement : 91%

$n^{19} = 1,4565$

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{N-H} = 3300$; $\nu_{P=O} = 1236$

R.M.N. (CCl_4) : $\left[\left[\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\right]\!\!>\!CH - O\right]_2 - \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2\Big]_2 (CH_2)_4$

a b c d e f g h

$24H_a + 4H_c + 8H_h + 2H_f$ entre 1 et 1,9 (doublet+ massif) ; $4H_e$ + $4H_g$ à 2,4 (massif) ; $4H_b$ à 4,4 (multiplet).

Action de diamines sur les phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés

Procédé général

On porte au reflux du T.H.F., pendant 4h, 0,15 mole de diamine 0,1 mole de phosphonate β-éthylénique, γ-halogéné . Après refroidissement, on filtre le précipité, chasse le T.H.F., reprend à l'eau et au chloroforme.

La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 ; puis on chasse le solvant.

Hydrogénation catalytique

Le produit brut est placé dans un autoclave de 500 ml avec 100 ml d'éthanol, 1g de Pd/c à 10%, et agité à 70°C et 70 bars de pression d'H_2 pendant une nuit. Après refroidissement et filtration du catalyseur, on chasse le solvant, reprend à l'eau et au chloroforme, extrait les composés résiduels à pH = 1, puis le diamino-diphosphonate a pH = 10.

Les caractéristiques physiques et spectrales des composés obtenus par cette méthode sont identiques à celles observées pour les mêmes diamines préparées à partir des phosphonates halogénés saturés.

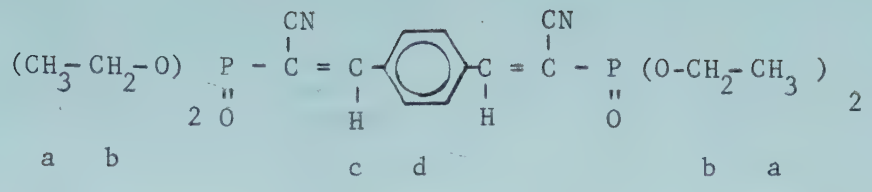
Rendement : 48b : 72,5% ; 48c: 73% ; 48d : 74% ; 48e : 76% ; 48f:80%

Chapitre I/III

Action de l'aldéhyde téréphtalique sur le cyanométhyl phosphonate de diéthyle 33

Dans un ballon surmonté d'un séparateur de Dean-Stark et d'un réfrigérant, on porte au reflux de 150 ml de benzène, 17,7g (0,1 mole) de cyanométhyl phosphonate de diéthyle 33 , 6,7g d'aldéhyde téréphtalique, 1,05g d'acétate d'ammonium et 3,2g d'acide acétique glacial pendant 18h. Après évaporation du benzène, on reprend à l'eau et au chloroforme, sèche la phase organique sur Na_2SO_4, et chasse le solvant sous pression réduite. La trituration du résidu huileux rouge avec de l'éther livre 6,8g (30%) de cristaux jaunes.

R.M.N. ($CDCl_3$) :



a b c d b a

$12H_a$ à 1,48 (triplet) ; $8H_b$ à 4,28 (quintuplet) ; $2H_c$ à 7,85 et 8,2 (doublet, $J_{H_c - P}$ = 21 Hz) ; $4H_d$ à 8,08 (singulet).

Isomérisation du dicyano-1,4 butène -2 en dicyano - 1,4 butène - 1

Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec la collidine (113) : 42g de dicyano- 1,4 butène -2 commercial (Aldrich) sont agités 1h au reflux de méthanol (400 ml) avec 8g de résine Duolite A.102 (Diaprosym). Après filtration, on concentre sous pression réduite au 1/10eme du volume initial. Après refroidissement, on filtre le dicyano -1,4 butène -2 ainsi purifié et sèche sous vide. On obtient 40g de composé purifié.

Isomérisation :

On porte 2h à 170°C, sous agitation, 40g de dicyano-1,4 butène -2 et 4g de collidine. La distillation sous pression réduite du liquide noir obtenu livre 37g (93%) de dicyano -1,4 butène - 1.

Préparation des dinitrile - phosphonates 58

A un mélange de 0,1 mole de dicyano -1,4 butène - 1 et de 0,1 mole de phosphite de dialcoyle , on ajoute goutte à goutte une solution saturée d'éthylate de sodium, en maintenant la température inférieure à 70°C. On arrête l'addition quand l'échauffement est terminé (∿ 20 à 30 gouttes). Après 1 h sous agitation, on distille directement sous pression réduite.

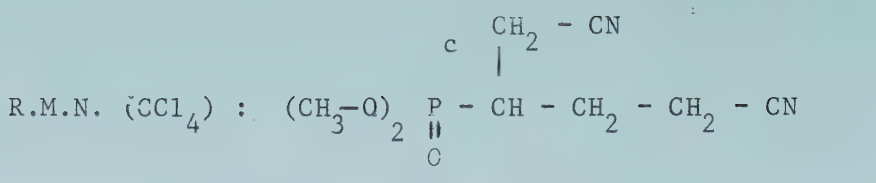
Dicyano-1,4 butyl -2 phosphonate de diméthyle 58a

Analyse $C_8 H_{13} N_2 O_3 P$

$Eb_{0,02}$ = 172°C

n^{17} = 1,4638

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{C\equiv N}$ = 2255 ; $\nu_{P=O}$ = 1248



R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH(c) - CH_2(d) - CH_2(e) - CN$; $CH_2(c) - CN$

a b d e

$6H_a$ à 3,7 et 3,9 (doublet , J_{Ha-P} = 12 Hz) ; $H_b + 2H_c + 2H_d + 2H_e$ entre 1,7 et 3 (massif complexe).

Dicyano - 1,4 butyl - 2 phosphonate de diéthyle 58b

Analyse $C_{10} H_{17} N_2 O_3 P$

$Eb_{0,01}$ = 172°C

n^{17} = 1,4571

I.R. (cm^{-1}) $\nu_{C\equiv N}$ = 2255 ; $\nu_{P=O}$ = 1245

R.M.N. (CCl_4) : $(CH_3-CH_2-O)_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH(c) - CH_2(e) - CH_2(f) - CN$; $CH_2(d) - CN$

a b c e f

$6H_a$ à 1,35 (triplet) ; $4H_b$ à 4,1 (quintuplet) ; $H_c + 2H_e$ entre 1,7 et 2,4 (massif) ; $2H_d + 2H_f$ entre 2,4 et 3 (massif)

Dicyano - 1,4 butyl - 2 phosphonate de diisopropyle 58c

$Eb_{0,01}$ = 172°C

n^{17} = 1,4520

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{C\equiv N}$ = 2255 ; $\nu_{P=O}$ = 1248

R.M.N. (CCl_4) : $\left[(CH_3)_2CH-O\right]_2 \overset{O}{\overset{\|}{P}} - CH(c) - CH_2(e) - CH_2(f) - CN$; $CH_2(d) - CN$

a b c e f

$12H_a$ à 1,3 et 1,4 (doublet) ; $2H_b$ à 4,7 (apparence de septet) ; $2H_d + 2H_f$ entre 2,5 et 3 (massif) ; $2H_c + 2H_e$ entre 1,7 et 2,2 (massif).

Hydrogénation du dinitrile 58b

a) Sur Ni Raney W.2

On charge un autoclave de 500 ml avec 10g de phosphonate 58b , 200 ml d'EtOH saturé de NH_3, 2g de Ni Raney W.2. On porte 2h à 90°C sous 80 bars d'H_2. Après refroidissement, filtration et évaporation, l'amine est titrée selon la méthode de SIGGIA et coll (80) :

Amine secondaire 60 : 60%

A 110°C et 95 bars, 2h : Amine secondaire 60 : 47%.

b) Sur Co Raney W.2

1) Ethanol : mêmes quantités qu'avec Ni.
Température : 110°C ; H_2 = 95 bars Amine secondaire 60: 10%

2) Dioxanne: - 10 g de phosphonate 58b
-150 ml de dioxanne saturé de NH_3
- 2 g de Co Raney W.2
-110°C ; H_2 = 95 bars
Amine secondaire 60 = 4,5%

c) Sur Pt O_2

L'autoclave de 500 ml est chargé avec 5g de phosphonate 58b, 500mg de PtO_2, 190 ml d'éthanol et 5ml d'HCl concentré. On agite 14h à température ambiante sous 70 bars d'H_2. Après filtration du catalyseur et élimination du solvant sous pression réduite, on reprend à l'eau et au chloroforme, en se plaçant à pH = 10 par addition de soude. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 .

On chasse le solvant sous pression réduite.

Amine secondaire 60 $\leqslant$ 1%.

CHAPITRE 2

POLYCONDENSATION DES DIAMINE-PHOSPHONATES

L'obtention de polyurées par polycondensation de diamines avec les diisocyanates a donné lieu à de nombreuses études.

MORGAN (91) indique que la méthode la plus simple est la polycondensation en solution, puisqu'aucune petite molécule n'est formée dans ce cas. Si les diisocyanates aliphatiques sont relativement peu réactifs et nécessitent des temps de réaction de 1 à 5 h, les diisocyanates aromatiques sont par contre très réactifs, et la polycondensation avec des diamines aliphatiques est complète en 3 à 10 mn.

Partant de ces considérations, nous avons réalisé, à partir des diamine-phosphonates, dont nous venons de décrire la synthèse dans le chapitre 1 de cette deuxième partie, quelques polycondensations avec le toluène diisocyanate (T.D.I.) en solution dans le tétrachlorure de carbone. La réaction est effectivement très rapide, et la polyurée phosphorée précipite aussitôt. Ces polyurées se présentent, après séchage, sous forme de poudres blanches dont les viscosités intrinsèques sont du même ordre de grandeur que celles des polyuréthannes décrits dans la première partie.

Le tableau 1 donne quelques exemples de polyurées ainsi obtenues.

Une technique très employée pour obtenir des polyuréthannes élastomères consiste à réaliser un prépolymère polyuréthanne ou polyester terminé par des fonctions isocyanate et, dans un deuxième temps, à souder les différentes chaînes entre elles par condensation sur les isocyanates terminaux, soit d'eau, soit

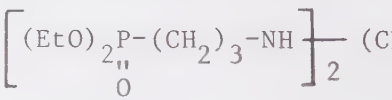
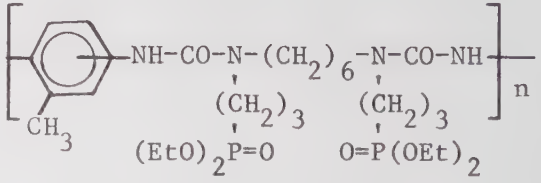
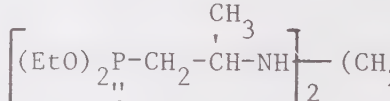
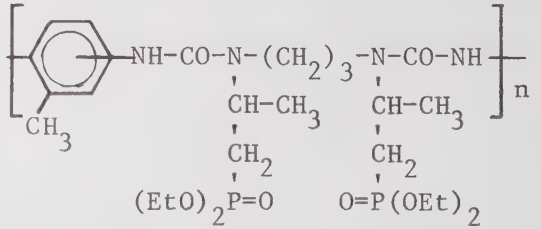
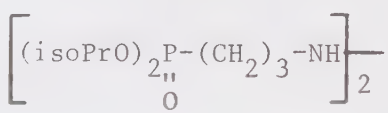
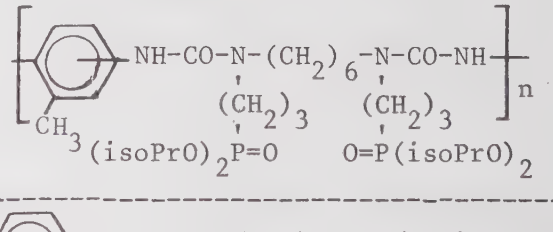
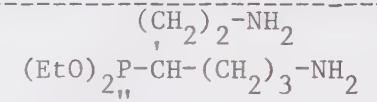
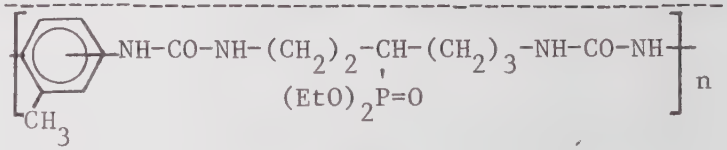
Diamine	N°	Polyurée obtenue	Rendement	$[\eta]$ ★
	48d		89 %	0,154
	47b		89 %	0,110
	48f		82 %	0,130
	59		85 %	0,080

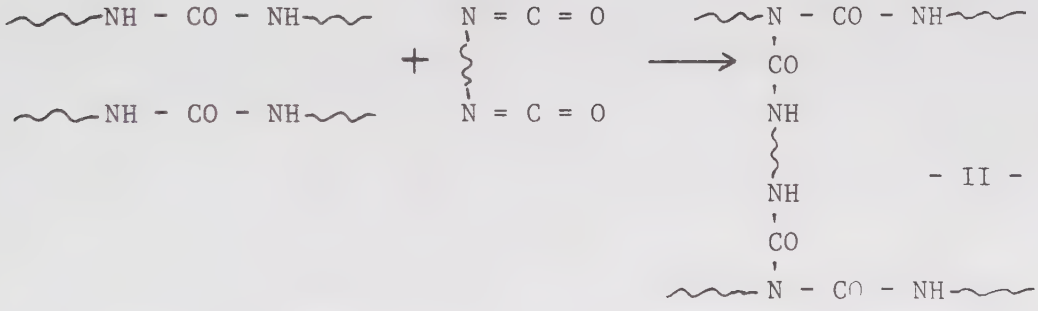
TABLEAU 1 : Polycondensation de diamine-phosphonates avec le T.D.I.

★ en dl/g, dans le Diméthyl formamide à 30°C.

d'un diol, soit d'une diamine, suivant les propriétés désirées pour le polymère, (Réaction I). On peut ensuite ponter la macromolécule par chauffage, par action des groupements isocyanate résiduels sur les atomes d'hydrogène actifs des groupements urée ou uréthanne. Ces derniers réagissant moins facilement que les premiers, le pontage a lieu de préférence sur les fonctions urée (112). (Réaction II).

"chain extender" :

Pontage :

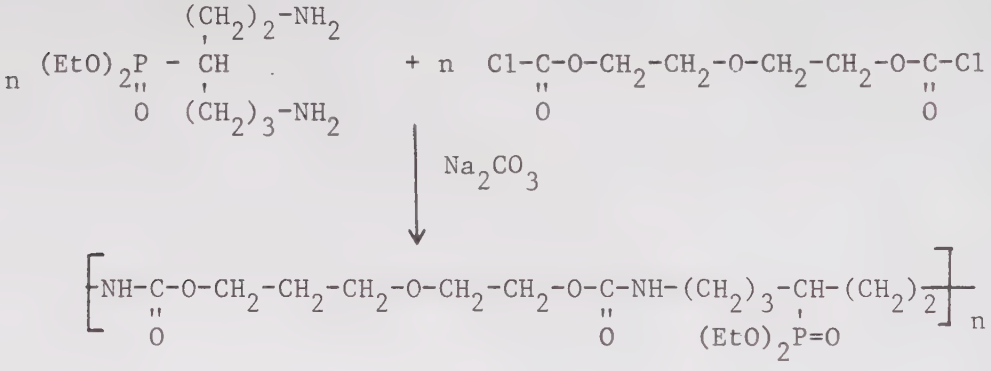


La diamine 59 peut jouer ce rôle d'agent d'extension de chaîne ("chain extender") dans la formulation d'un poluyréthanne utilisant par exemple, un prépolymère diol-diphényl méthane diisocyanate-4,4' (M.D.I.) : on obtient ainsi un polyuréthanne-polyurée dont la résistance à la traction est de 150 kg/cm^2, ceci sans mise au point de conditions optimales de formulation.

L'obtention de polyuréthannes est également possible, par action d'un bis-chloroformiate sur ces diamines phosphorées.

MORGAN (91) signale que la polycondensation par méthode interfaciale, en présence d'un accepteur d'acide, donne en général de bons résultats. Les vitesses de réaction sont moins élevées que dans le cas de la formation de polyamides à partir d'une diamine et d'un dichlorure d'acide. Mais, dans un système bien agité, la polymérisation est cependant complète en quelques minutes.

En appliquant la méthode de WITTBECKER et KATZ (128), décrite dans le livre de MORGAN, la diamine 59 peut être polycondensée avec le bis-chloroformiate de diéthylène glycol, en utilisant un système benzène-eau. Le polyuréthanne obtenu se présente, après séchage, sous forme d'une masse souple et élastique (Réaction III).



Ces quelques essais montrent que ces diamines se prêtent bien à des réactions de polycondensation. Bien que n'ayant pas développé cette partie de notre travail, nous pensons que ces composés doivent trouver des applications intéressantes, notamment comme additifs réactifs dans l'élaboration de polyamides ou de polyuréthannes, ceci surtout pour la diamine 59, dont l'accès est particulièrement aisé.

PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales

- Les viscosités intrinsèques ont été déterminées sur un viscosimètre FICA équipé d'un tube d'Ubbelohde de 0,3 mm de diamètre, et sont dues à l'obligeance de M.M. C. WOLFF et M. MOAN , que nous remercions bien vivement.

- Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés en solution dans le chloroforme deutérié.

Polycondensation des diamine-phosphonates avec le T.D.I.

A 0,01 mole de diamine-phosphonate en solution dans 100 ml de CCl_4, on ajoute lentement, sous agitation rapide, 0,01 mole de T.D.I. en solution dans 25 ml de CCl_4. La température passe de 20-22°C à 40-45°C. Après 5 minutes sous agitation, on achève la précipitation par 200 ml d'hexane, filtre sur büchner et sèche à l'étuve à vide.

Diamino-phosphonate 48d + TDI

Rendement 89%

$[\eta]$ = 0,154 (D.M.F., 30°C)

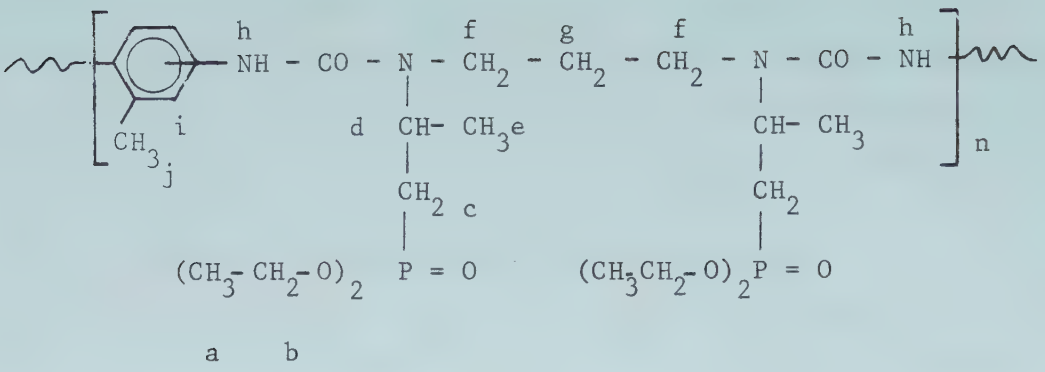
R.M.N. : H en α du P (O) à 1,3 (triplet) ; H en β du P (O) à 4,1 (quintuplet) ; H aromatiques à 7 (massif)

Diamino-phosphonate 47b + TDI

Rendement 89%

$[\eta]$ = 0,11 (D.M.F ; 30°C)

R.M.N. :



a b

$H_a + H_e + H_j$ à 1,3 (multiplet) ; $H_g + H_c$ à 2,05 (massif) ; $H_d + H_f$ à 3,2 (massif) ; H_b à 4 (quintuplet) ; H_i à 7 (massif) ; H_h à 8 (massif).

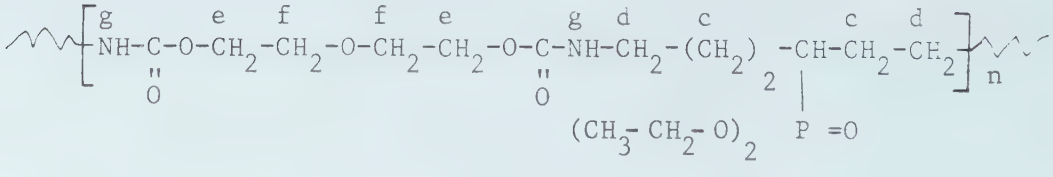
Diamino-phosphonate 59 + bis chloroformiate de diéthylène glycol

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un agitateur vibreur "De Dietrich", on introduit 12,6g (0,05 mole) de diamine 59 , 10,6g (0,1 mole) de $Na_2 CO_3$, 1,5g de lauryl sulfonate de sodium et 150 ml d'eau.

On refroidit à 5°C et ajoute 11,55g (0,05 mole) de bis chloroformiate de diéthylène glycol dans 125 ml de benzène.

Après 10 minutes d'agitation, le polymère est recueilli par filtration et séché à l'étuve à vide.

R.M.N. :



a b

$H_a + H_c$ entre 1 et 2 (triplet + massif) ; $H_b + H_e$ entre 3,7 et 4,5 (multiplet) ; H_d vers 3,15 (massif) ; H_f à 3,65 (massif) ; H_g à 5,7 (massif).

CONCLUSION

A partir de l'analyse de considérations fondamentales sur la réactivité chimique et la stabilité des molécules organophosphorées, nous nous sommes attachés à synthétiser des phosphonates difonctionnels susceptibles de conduire, par polycondensation, à des polymères phosphorés intéressants, particulièrement du point de vue de leurs propriétés ignifuges.

Dans une première partie, nous avons décrit deux grandes voies d'accès à des diol-phosphonates originaux :

L'action de diol-amines sur des phosphonates halogénés saturés nous a conduits à de tels composés. Nous avons étendu ces synthèses aux phosphonates β-éthyléniques γ-halogénés, puis aux phosphonates β-éthyléniques β-halogénés, qui ont permis d'obtenir, après réduction, des diol-phosphonates du même type.

L'action d'époxydes sur des phosphonates comportant une fonction amine primaire nous a permis de généraliser l'accès à ces diol-phosphonates. Nous avons mentionné que la réduction des cyano-phosphonates de départ, dans la synthèse des amino-phosphonates, constituait une voie d'accès commode à l'acide β amino éthyl phosphonique, composé d'intérêt biologique.

Les résultats des tests normalisés concernant les propriétés ignifuges de ces diol-phosphonates ont confirmé nos hypothèses concernant l'importance de la structure de l'ignifuge sur ses qualités.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la polycondensation de diamino-phosphonates, et deux modes d'accès ont été retenus :

Par action de diamines primaires sur des phosphonates halogénés, saturés ou non, on accède, soit directement, soit après réduction, à des diamine-diphosphonates.

La réduction de dinitriles originaux nous a permis d'accéder à des phosphonates dérivant de l'hexaméthylène diamine, avec des taux de conversion en diamine primaire qui laissent supposer une conformation particulière dûe à l'existence d'une chélation entre l'amine et le phosphoryle.

Enfin, les quelques essais de polycondensation réalisés sur ces diamine-phosphonates laissent entrevoir pour ces composés des applications intéressantes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Y. L. GEFTER, "Organophosphorus Monomers and Polymers", Pergamon Press, Oxford 1962.
2. M. SANDER et E. STEININGER, J. Macromol. Sci., Rev. in Macromol. Chem., 1967, C1, 1.
3. H. GILMAN et B. J. GAJ, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 6326.
4. H. GILMAN et B. J. GAJ, J. org. Chem., 1961, 26, 2471.
5. K.D. BERLIN et M. E. PETERSON, J. org. Chem., 1967, 32, 125.
6. A.E. ARBUZOV et A.A. OUNIN, Chem. Ber., 1927, 60, 291.
7. A.E. ARBUZOV et A.I. RAZUMOV, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1929, 61, 623. (Chem. Abstr., 23, 4444).
8. E.J. COREY et G.T. KWIATKOWSKI, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5654.
9. L. ELEGANT, R. WOLF et M. AZZARO, Bull. Soc. chim., 1969, p. 4269.
10. P.C. MARIA, L. ELEGANT, M. AZZARO, J.P. MAJORAL et J. NAVECH, Bull. Soc. Chim., 1971, p. 3750.
11. J.M. JENKINS, T.J.HUTTEMANN et J.G. VERKADE, "Advances in Chemistry Series", R.F. Gould éditeur.
12. A.D. TROITSKAYA, Trudy. Kazan, Khim. Tekhnol. Inst. S. M. Kirova, 1967, 23, 228. (Chem. Abstr., 1958, 52, 9915b).
13. K. HAYAKAWA, K. KAWASE et T. MATSUDA, Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensko Hokoku, 1958, 7, 538 (Chem. Abstr. 1963, 58, 14202).
14. H.R. ALLOCK, J. Polymer Sci., 1964, A2, 4087).
15. Y.G. CHIKISHEV, B.L. TSETLIN et S.R. RAFIKOV, Polymer Sci. U.S.S.R., 1966, 7, 1303. (Chem. Abstr., 1965, 63, 11709).

16. R. RABINOWITZ et R. MARCUS, J. Polymer Sci., 1965, A3, 2063.

17 a. C.S.H. CHEN et D.G. GRABAR, J. Polymer Sci., 1964, C4, 849.

b. C.S.H. CHEN et D.G. GRABAR, J. Polymer Sci., 1964, C4, 869.

18.J. PELLON et K.J. VALAN, Chem. and Ind. (London), 1963, p. 1358.

19. A. CARAYON-GENTIL, P. SAVIGNAC, NGUYEN THANH THUONG et P. CHABRIER, Bull. Soc. chim. biol., 1967, 49 (7), 873.

20. M.I. ILIOPULOS et H. WIEDER, Angew. Chem., 1965, 77, 618.

21. J.W. LYONS, "The Chemistry and uses of fire retardants", J. Wiley, New-York, 1970.

22. Anonyme. Informations Chimie, 1974, 132, 355.

23. A. FACTOR, J. chem. Educ., 1974, 51 (7), 453.

24. J.W. HASTIE, J. Res. nation. Bur. Stand., 1973, 77, 733.

25. Z.E. JOLLES et G.I. JOLLES, Plastics and Polymers, 1972, 40, 319.

26. J.L. BOLLAND, Quart. Rev., 1949, 3, 1.

27. C.E. FRANK, Chem. Rev., 1950, 46, 155.

28. L. BATEMAN, Quat. Rev., 1954, 8, 147.

29. W.G. SCHMIDT, Trans. J. Plastics Ind., 1965, 33, 247.

30. R.F. SIMMONS et H.W. WOLFHARD, Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1211.

31. V.N. KONDRAT'EV, "Chemical Kinetics of gas reactions", Pergamon Press, Londres, 1966.

32. J.N. BRADLEY, "Flame and Combustion Phenomena", Methuen, Londres, 1969.

33. H. PIECHOTA, J. Cellular Plastics, 1965, p. 186.

34.C.P. FENIMORE et G.W. JONES, Combust. Flame, 1964, 8, 133.

35. D.H. COTTON, N.J. FRISWELL et D.R. JENKINS, Combust. Flame, 1971, 17, 87.

36. C.E. GRIFFIN et S.K. KUNDU, J. Org. Chem., 1969, 34 (6), 1532.

37. A.N. PUDOVIK et C.I. ESTAF'EV, Zh. obshch. Khim., 1964, 34, 890.

38. E.K. FIELDS, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 1528.

39. R.M. BECK et E.N. WALSH, Stauffer Chemical Co, Brevet U.S., 1963, 3.076.010.

40. G. OERTEL, H. HOLTSCHMIDT et G. BRAUN, Brevet Belge, 1962, 617.051.

41. M. YOSHIDO, S. KANAZAWA et M. SHIMIZU, Ihara Chemical Co., Brevet Japonais, 1967, 6726.621.

42. J.C. SMITH, B.H. MILES, L. LEVINE, W.E. PRESLEY, Dow Chemical Co., Brevet U.S., 1967, 3. 297. 796.

43. E.V. KUZNETSOV, D.A. FAIZULLINA, I.N. FAIZULLIN et G.B. FRIDMAN, Brevet Russe, 1967, 196.313.

44. Stauffer Chemical Co., Brevet Allemand, 1972, 2.208.051.

45. Upjohn Company, Brevet Anglais, 1967, 1.062.869.

46. V. HARTFRID, Knapsack. A.G., Brevet Allemand, 1974, 2.260.813.

47. PARFENTJEW et SCHAFIEW, Trudy Usbeksk Univ. Sbornik Rabot Chim., 1939, 15, 87. (Chem. Abstr., 1941, 3963).

48. T.R. FUKUTO et R.L. METCALF, J. amer chem. Soc., 1959, 81, 372.

49. G. LAVIELLE, G. STURTZ et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1967, p. 4186.

50. B.I. IONIN et A.A. PETROV, Zh. Obshch. Khim., 1963, 33, 432.

51 a. P. CHABRIER et M. SELIM, C.R. Acad. Sci., 1957, 244, 2730.

b. J. CHEYMOL, P. CHABRIER et N.T. THUONG, C.R. Acad. Sci. 1962, 255, 2451.

52. A.E. ARBUZOV et V.M. ZOROASTROVA, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk., 1952, p. 770 (Chem. Abstr., 47, 9900 h).

53. G. STURTZ, Bull. Soc. chim., 1967, p. 1345.

54. G. STURTZ, Bull. Soc. chim., 1967, p. 2477.

55. H.W. COOVER, Eastman Kodak Company, Brevet U.S., 1958, 2.827.475.

56. B. DAMIN, Rapport D.E.A., Brest, 1974.

57. A.N PUDOVIK, I.M. ALADZHEVA et L.N. YAKOVENKO, Zh. obshch. Khim., 1965, p. 1210

58. A.E. ARBUZOV, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1906, 38, p. 161, 293 et 687.

59. M.S. CHATTA et A.M. AGUIAR, Tetrahedron Lett., 1971(18), p. 1419.

60. G. STURTZ, Bull. Soc. chim., 1964, p. 2349.

61. M.I. KABACHNIK, Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otdel. Khim. Nauk., 1950, p. 635.

62. M.I. KABACHNIK, Doklady. Akad. Nauk. SSSR., 1952, 83, 689.

63. M.E. CHALMERS et G.M. KOSOLAPOFF, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5278.

64. V. CHAVANE, Ann. Chim., 1949, 12(4), 372.

65. J.R. CHAMBERS et A.F. ISBELL, J. org. Chem., 1964, 29(4), 832.

66. G. ROUSER, G. KRITCHEVSKY, D. HELLER et E. LIEBER, J. Oil Chemist's Soc., 1963, 40, 425.

67. H. SHIMIZU, Y. KAKIMOTO, T. NAKAJUMA, A. KANAZANA et I. SANO, Nature, 1965, 207, 1197.

68. L.D. QUIN, Biochemistry, 1965, 4, 324.

69. J. FINKELSTEIN, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2397.

70. A. CARAYON-GENTIL, P. SAVIGNAC, NGUYEN THANH THUONG et P. CHABRIER, Bull. Soc. chim. biol., 1967, 49(7), 873.

71. J. BARYCKI, P. MASTALERSZ et M. SOROKA, Tetrahedron Lett., 1970 (36), p. 3147.

72. A.L. KERST, Gates Rubber Co, Brevet Allemand, (1973), 2.301.411.

73. N. KREUTZKAMP et H. SCHINDLER, Arch. Pharmazie, 1962, 295, 28.

74. R. BRADEN, U. HENDRICKS, G. OERTEL et R. SCHLIEBS, Brevet Allemand, (1972), 2.032.712.

75. T.A. MASTRYUKOVA, M.V. LAZAREVA et V.N. PEREKALIN, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1971(6), p. 1353. (Chem. Abstr. 75, 76947 h).

76. A.N. PUDOVIK et B.A. ARBUZOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1950, 73, 327. (Chem. Abstr. 45, 2853).

77. A.N. PUDOVIK, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1952, 85, 349.

78. J.V. BRAUN, G. BLESSING et F. ZOBEL, Chem. Ber., 1923, 56, 1988.

79. W. HUBER, J. amer. Chem. Soc., 1944, 66, 876.

80. S. SIGGIA, J.G. HANNA et I.R. KERVENSKI, Anal. Chem., 1950, 22, 1295.

81. E.J. SCHWOEGLER et H. ADKINS, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 3499.

82. W. REEVES et W.M. EARECKSON, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 3299.

83. F. KAGAN, R.D. BIRKENMEYER et R.E. STRUBE, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 3026.

84. J.L. EVERETT, J.J. ROBERTS et W.C.J. ROSS, J. chem. Soc., 1953, p. 2386.

85. V. GRIGNARD, "Traité de chimie Organique", Masson, Paris 1950, Tome XII, p. 398.

86. UPJOHN COMPANY, Brevet britannique, (1967), 1.062.869.

87. H. ZONDLER, Ciba Geigy A.G., Brevet Allemand (1974), 2.358.835.

88. G. STURTZ et B. CORBEL, C.R. Acad. Sci., 1973, 277, 395.

89. P.F. BRUINS, "Polyurethane Technology", J. Wiley and Sons, New-York, 1969.

90. E.N. DOYLE, "The development and use of polyurethane products", Mc Graw Hill, New-York, 1971.

91. P.W. MORGAN, "Condensation Polymers", J. Wiley and Sons, New-York, 1965.

92. L.J. BELLAMY, "The infra-red spectra of complex molecules", Methuen, Londres, 1958.

93. T. GRAMSTAD, Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1391.

94. M.I. KABACHNIK, Izvest. Akad. SSSR., 1960, p. 651 (Chem. Abstr., 1960, 54, 22329).

95. P.R. BLOOMFIELD, Brevet anglais, 1963, 929.221.

96. J. FARAGO, Brevet U.S., 1963, 3.116.268.

97. V. GUTMANN, D.E. HAGEN et K. UTVARY, Monatsch. Chem., 1962, 93, 627.

98. D.M. HARRIES, R.L. JENKINS et M.L. MIELSEN, J. Polymer Sci., 1959, 35, 541.

99. L.A. RODIVILOVA, M.S. AKUTIN, K.D. BAIBAKER et L.P. NEKRASOVA, Brevet Russe, 1960, 125.566 (Chem. Abstr., 1960, 54, 14780).

100. V.V. KORSHAK, E.S. KONGRAUS et A.M. BERLIN, Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Khim.Nauk., 1962, p. 1412. (Chem. Abstr., 1963, 58,2469).

101. R.Z. GREENLEY, M.L. NIELSEN et L. PARTS, J. org. Chem., 1964, 29, 1009.

102. L.A. ROSENGARDT, M.A. SOKOLOVSKII, P.M. ZAVLIN et S.N. DALINOV, Brevet russe, 1962, 148.400 (Chem. Abstr., 1963, 3250).

103. P.S. KHOKHLOV et N.K. BLIZNYUK, Brevet russe, 1963, 165.728. (Chem. Abstr., 62, 6514 b).

104. G. CHARLOT et B. TREMILLON, "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", Gautier Villars, Paris, 1963.

105. B. FISZER et J. MICHALSKI, Roczniki. Chem., 1954, 28, 185.

106. A.N. PUDOVIK, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1952, 85, 384.

107. W.S. WADSWORTH et W.D. EMMONS, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 1733.

108. G. DREFAHL, K. PONSOLD et H. SCHICK, Chem. Ber., 1964, 97, 2011.

109. J. SEYDEN-PENNE et G. LEFEBVRE, C.R. Acad. Sci., 1969, 269, 49.

110. D. DANION et R. CARRIE, Bull. Soc. chim., 1972, p. 1130.

111. A.C. COPE, C.M. HOFFMANN, C. WYCKOFF et E. HARDENBERG, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 3452.

112. K.J. SAUNDERS, "Organic Polymer Chemistry", Champan and Hall, Londres, 1973.

113. F. NAGASAWA, Mitsubishi Chemical Ind., Brevet Japonais, 1954, 6424.

114. C.M. LANGKAMMERER, du Pont de Nemours, Brevet U.S., 1949, 2.478.285.

115. G.F. HAGER, du Pont de Nemours, Brevet U.S., 1948, 2.451.386.

116. E. TAKAGI et I. TOSAKA, Mitsubishi Chemical Ind., Brevet Japonais, 1957, 313.

117. T. YAMAHARA et H. TAKAMATSU, Sumitomo Chemical Co., Brevet Japonais, 1969, 6929, 845.

118. M.W. FARLOW, du Pont de Nemours, Brevet U.S., 1949, 2.478.258.

119. M. FREIFELDER, "Practical Catalytic Hydrogenation", J. Wiley and Sons, New-York, 1971.

120. H.P. SCHULZ, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 2666.

121. L.K. FREIDLIN et T.A. SLADKOVA, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk., 1959, p. 1859.

122. L.K. FREIDLIN et T.A. SLADKOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1962, 143, 625.

123. L.K. FREIDLIN et T.A. SLADKOVA, Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk., 1962.p. 336.

124. B.D. POLKOVNIKOV, L.K. FREIDLIN et A.A. BALANDIN, Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk., 1959, p. 1488.

125. F.E. GOULD, G.S. JOHNSON et A.F. FERRIS, J. org. Chem., 1960, 25, 1658.

126. a. J. HARLEY-MASON et A.H. JACKSON, J. chem. Soc., 1954, p. 1165.

b. J. HARLEY-MASON et A.H. JACKSON, J. chem. Soc., 1954, p. 3651.

127. L.K. FREIDLIN et T.A. SLADKOVA, Russian chem. Rev., 1964, 33(6), 319.

128. E.L. WITTBECKER et M. KATZ, J. Polymer Sci., 1959, 40, 374.

129. G. STURTZ, J.C. CLEMENT, S. LECOLIER et J.M. BIEHLER, Société Nationale des Poudres et Explosifs, Brevet français, 1974, 7.416.477.

130. G. STURTZ et J.C. CLEMENT, C.R. Acad. Sci., 1974, 279, 339.

VU

Le Président du Jury

P. COURTOT

VU

Le Directeur de l'U.E.R.

des Sciences de la Matière et de la Mer

J. LE FLOCH

VU et Permis d'imprimer

BREST, le 16 Mai 1975

Le Président de l'Université

de Bretagne Occidentale

J. QUERRE